Methyl-substituierte Phosphorin-Radikal-Kationen, Darstellung und Eigenschaften von 1.1-heterosubstituierten Phosphorinyl-(4)-carbonium-tetrafluoroboraten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
beim Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Werner Schäfer
aus Sachsenhausen (Waldeck)

Marburg/Lahn 1972

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Methyl-substituierte Phosphorin-Radikal-Kationen, Darstellung und Eigenschaften von 1.1-heterosubstituierten Phosphorinyl-(4)-carbonium-tetrafluoroboraten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
beim Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Werner Schäfer
aus Sachsenhausen (Waldeck)

Marburg/Lahn 1972

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 28.1.1972

Tag der mündlichen Prüfung : 9.2.1972

Berichterstatter: Professor Dr.K.Dimroth
Mitberichterstatter: Professor Dr.R.W.Hoffmann

Gedruckt mit Unterstützung des
Marburger Universitätsbundes

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546005_0106

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Methyl-substituierte Phosphorin-Radikal-Kationen	2
1.)	Darstellung der Phosphorin-Radikal-Kationen	2
2.)	Interpretation der ESR-Spektren	2
2.1.)	ESR-Hfs des 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin-Radikals	2
2.2.)	ESR-Spektrum des 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin-Radikal-Kations	3
2.3.)	ESR-Hfs des 2.6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorin-Radikal-Kations	4
III.	1.1-Disubstituierte-Methyl-diphenyl-phosphorine	6
1.)	Darstellung von 1.1-disubstituierten Methyl-diphenyl-phosphorinen mit Quecksilber-II-acetat	6
2.)	Eigenschaften der 1.1-disubstituierten Methyl-diphenyl-phosphorine	7
2.1.)	Theorie der Bindungsverhältnisse und Versuche zum Ylid-Charakter	7
2.2.)	UV-Spektren	8
2.3.)	^{1}H-NMR-Spektren	11
2.4.)	Massenspektren	15
IV.	Reaktionen von Methylgruppen an 1.1-disubstituierten Phosphorinen	17
1.)	Analogreaktionen zu Picolinen	17
2.)	Hydrid-Abspaltung mit Triphenyl-carbonium-tetrafluoro-borat	19
2.1.)	Eigenschaften der 1.1-heterosubstituierten 2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)-carbonium-tetrafluoroborate	21
2.2.)	UV-Spektren	23
2.3.)	IR-Spektren	24
2.4.)	^{1}H-NMR-Spektren	26
2.5.)	Massenspektren	29
V.	Umsetzungen des [1.1- und Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]- carbonium-tetrafluoroborats mit Nucleophilen	33
1.)	Ambidentes Verhalten der Kationen $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{12}}$	33
1.1.)	Umsetzungen der Phosphorinyl-(4)-carboniumionen $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{12}}$ mit H^--, CN^--, $^-OCH_3$- $^-OC_2H_5$-Ionen	34
1.2.)	Umsetzungen der Phosphorinyl-(4)-carboniumionen $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{12}}$ mit Cl^--, Br^--, J^--Ionen	36

1.3.)Umsetzungen der Phosphorinyl-(4)-carboniumionen 10 und 12 37
mit SCN^--Ionen
1.4.)Umsetzungen der Phosphorinyl-(4)-carboniumionen 10 und 12 39
mit OH^--Ionen
VI. Chemische Eigenschaften der"kinetisch kontrollierten 41
Produkte"
1.)Thermolyse der "kinetisch kontrollierten Produkte" 41
2.)Verhalten der"kinetisch kontrollierten Produkte" gegen- 42
über Säuren.
3.)Spektroskopische Eigenschaften 43
3.1.)UV-Spektren 43
3.2.)IR-Spektren 46
3.3.)^{1}H-NMR-Spektren 50
a.)"kinetisch kontrollierte Produkte" 50
b.)"thermodynamisch kontrollierte Produkte" 54
c.)Bis-[1.1-dialkoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]methane 56
21 und 22
3.4.)Massenspektren 57
a,)"kinetisch kontrollierte Produkte" 57
b.)"thermodynamisch kontrollierte Produkte" 60
c.)Bis-[1.1-dialkoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methane 62
21 und 22

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen 65
1.)Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Methyl-substi- 66
tuierten Phosphorinen
2.)Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Methyl-substitu- 67
ierten Phosphorin-Radikal-Kationen
3.)Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1.1-Dialkoxy- 67
und 1.1-Diphenoxy-diphenylphosphorinen mit einer Methyl-
gruppe in 2 - bzw. 4-Stellung
3.1.)1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 68
3.2.)1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 5 68
3.3.)1.1-Diäthoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 6 69
3.4.)1.1-Diphenoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 7 69
3.5.)1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 69

Seite

4.)Darstellung von 1.1-Bis-dimethylamino-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 9 — 70

5.)Versuche zur Abspaltung von Protonen und Analogreaktionen zu Picolinen an Methyl-substituierten 1.1-Dimethoxy- bzw. 1.1-Diphenoxy-diphenyl-phosphorinen — 70

5.1.)Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit Li-phenyl und Benzaldehyd — 70

5.2.)Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit K-tert.-butylat in Toluol und Benzaldehyd — 71

5.3.)Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit $NaNH_2$ in Toluol — 71

5.4.)Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit K-tert.-butylat in DMSO — 72

5.5.)Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit DMSO-Base in DMSO — 72

5.6.)Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 5 mit DMSO-Base in DMSO — 72

5.7.)Umsetzung von 1.1-Diphenoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 7 mit DMSO-Base in DMSO — 73

5.8.)Umsetzung von 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 mit DMSO-Base in DMSO — 73

5.9.)Umsetzung von 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 mit $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak und CH_3Br — 73

6.) Säurekatalysierte Kondensationsversuche — 73

6.1.)Umsetzung von 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 1 mit o-Nitrobenzaldehyd in Acetanhydrid/Eisessig — 73

6.2.)Umsetzung von 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 2 mit 2.4-Dinitro-benzaldehyd in Acetanhydrid/Eisessig — 74

6.3.)Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit Benzaldehyd in Acetanhydrid/Eisessig — 74

6.4.)Umsetzung von 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 mit Benzaldehyd in Acetanhydrid/Eisessig — 74

7.)Allgemeine Darstellung von 1.1-Dialkoxy- und [1.1-Bis-dialkylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroboraten — 75

7.1.)[1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 10 — 75

7.2.)[1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 11 — 76

7.3.)Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 12 — 76
7.4.)[1.1-Bis-dimethylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 13 — 77
7.5.)Versuch zur Darstellung von [1.1-Diphenoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat — 77
7.6.)Versuch zur Darstellung von [1.1-Dimethoxy-4.6-diphenyl-phosphorinyl-(2)]-carbonium-tetrafluoroborat — 78
8.)Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Phosphorinyl-(4)-carboniumsalze mit $NaBH_4$ — 78
8.1.)Reduktion zum 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 2 — 78
8.2.)Reduktion zum Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 21 — 79
8.3.)Reduktion zum 1.1-Bis-dimethylamino-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin — 79
9.)Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1- und Bis-[1.1-dimethoxy-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat mit NaCN — 79
9.1.) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] -methyl-cyanid 14 — 80
9.2.)Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] methyl-cyanid 15 — 80
10.)Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1- und Bis-[1.1-dimethoxy-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat mit Na-alkoholaten — 81
10.1.)Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-methyl-äther 16 — 81
10.2.)Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl äthyl-äther 17 — 81
10.3.)Versuch zur Darstellung von [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-methyl-äther — 82
11.)Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1- und Bis-[1.1-dimethoxy-phosphorinyl-(4)]-tetrafluoroborat mit NaJ, LiBr, LiCl und LiF — 82
11.1.)1-Oxo-1-methoxy-2.6-diphenyl-4-methyliden-phosphacyclohexadien-(2.5) 18 — 83
11.2.)1-Oxo-1-methoxy-4-[1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4')]-methylen-2.6-diphenyl-phospha-cyclohexadien-(2.5) 19 — 83

Seite

12.) Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1-und Bis-[1.1-di-methoxy-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat mit KSCN 84

12.1.) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-thiocyanat bzw.-isothiocyant 20 84

12.2.) 1-Oxo-1-methoxy-4-[1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4')]-methylen-2.6-diphenyl-phosphacyçlohexadien-(2.5) 19 85

13.) Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1-und Bis-[1.1-dialkoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroboraten mit $^{-}$OH-Ionen 85

13.1.) 1-Oxo-1-methoxy-4-[1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4')]- methylen -2.6-diphenyl-phospha-cyclohexadien-(2.5) 19 86

13.2.) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 21 86

13.3.) Bis-[1.1-diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 22 87

14.) Versuche zur Umwandlung der"kinetisch kontrollierten Produkte" 20, 14, 15, 16, und 17 in die "thermodynamisch kontrollierten Produkte" 18 bzw. 19 87

15.) Reaktionen der "kinetisch kontrollierten Produkte" 20, 14, 15, 16 17 mit 35%iger HBF_4 88

Literaturverzeichnis 89

Hinweise: In dieser Arbeit sind alle Verbindungen mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen gekennzeichnet.
Auf S. 91 - 93 findet man die dazugehörigen Formeln.
Hochgestellte arabische Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis S. 89.
Die ^{1}H-NMR-Werte werden in δ-ppm angegeben.

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung

Die Phosphorine wurden - nachdem es K.Dimroth und P.Hoffmann erstmalig gelungen war, stabile Verbindungen mit einer delokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung zu erhalten [1] - durch G. Märkl erschlossen. Ihm gelang die Synthese 2.4.6-trisubstituierter Phosphorine aus Pyryliumsalzen mit Tris-(hydroxymethyl)phosphin[2], Tris-(trimethylsilyl)phosphin[3] oder auch Phosphin[4] selbst, indem er Pyryliumsalze mit Phosphoniumjodid in n-Butanol erhitzte. Auf dem zuletzt genannten Wege wurden auch methylsubstituierte Phosphorine zugänglich, mit deren Reaktionen ich mich in dieser Arbeit beschäftigt habe.

Im 1. Teil habe ich mich in Anlehnung an vorangegangene Untersuchungen[5] mit der Herstellung und Strukturaufklärung stabiler Phosphorin-Kationenradikale befaßt.

Es gelang mir erstmals auch Phosphorin-Kationenradikale zu erzeugen und ESR-spektrometrisch zu vermessen, bei denen ein Arylrest an C 2 oder an C 4 des Phosphoringerüstes durch eine Methylgruppe substituiert ist.

Im 2. Teil habe ich mich mit der Reaktivität dieser Methylgruppen insbesondere der des 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins beschäftigt.

Diese Verbindung ließ sich nach einer von W.Städe am 2.4.6-Triphenylphosphorin gefundenen Methode erhalten, bei der das Phosphorinderivat durch Hg-II-acetat in Gegenwart von Methanol zum 1.1-Dimethoxy-phosphorinderivat umgesetzt wird[6].

Es sollte festgestellt werden, ob und in welcher Weise das heteroaromatische System auf die CH_3-Gruppe einwirkt, als Elektronendonator oder als Elektronenacceptor. Im ersten Fall sollte die Methylgruppe stärker basisch und eine Hydrid-Ionen-Abspaltung möglich werden, im zweiten Fall sollte die Methylgruppe stärker sauer und mit Baseh ein Proton abstrahiert werden.

Alle weiteren in dieser Arbeit untersuchten Probleme haben sich aus den Resultaten dieser Untersuchungen ergeben.

II. Methyl-substituierte Phosphorin-Radikal-Kationen

1.) Darstellung der Phosphorin-Radikal-Kationen

Wie das 2.4.6-Triphenyl-phosphorin [5.6.] lassen sich
a.) 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 1
b.) 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 2
c.) 2.6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorin 3
mit Pb-IV-benzoat in Benzol zu Radikal-Kationen oxidieren, die ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurden, und deren Hyperfeinstruktur ich aufnehmen konnte.

2.) Interpretation der ESR-Spektren

Zur Theorie der Elektronenspinresonanz sei auf spezielle Monographien [7)] verwiesen.

2.1.)ESR-Hfs des 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin-Radikals

Das ESR-Spektrum des Kationen-Radikals von 1 mit einer Gesamtausdehnung von 60,2 Gauss ist in Abb.1 wiedergegeben.

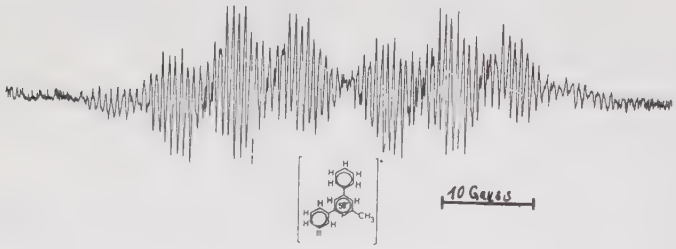


Abb.1: ESR-Spektrum des 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin-Radikal-Kations in Benzol

Es läßt sich in Liniengruppen aufteilen. Daraus kann man das durch die Aufspaltung mit dem Phosphor ($I=\frac{1}{2}$) bedingte Dublett mit der Kopplungskonstanten a_P = 23,1 Gauss ablesen. Außerdem lassen sich 8 Liniengruppen erkennen, die man sich aus der Überlagerung zweier Quintetts entstanden denken kann. Die Protonenkopplungskonstante beträgt a_H = 6,9 Gauss. Das gefundene Intensitätsverhältnis stimmt mit den theoretischen Werten 1:4:6:4 + 1:6:4:1 gut überein. Ein Quintett ließe sich durch die Wechselwirkung des Elektrons mit vier Protonen gleicher Kopplungskonstante erklären. Drei davon sollten die Methylprotonen sein, das vierte Proton könnte eines der beiden nicht äquivalenten meta-Protonen des Phosphorinrings sein. Allerdings ist nicht einzusehen, daß bei diesem Phosphorin-Radikal-Kation eines der beiden meta-Protonen eine zwei bis drei mal größere Kopplungskonstante hat als beim 2.4.6-Triphenyl-phosphorin-Radikal-Kation.
Die 8 Liniengruppen zeigen noch eine Aufspaltung von 0,75 Gauss. Das Intensitätsverhältnis in diesen Liniengruppen ist aber sehr komplex und läßt keine weitere Deutung des Spektrums zu.

2.2.) ESR-Spektrum des 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin-Radikal-Kations

Dieses Radikal konnte bisher nur in geringer Konzentration erhalten werden. Das ESR-Spektrum (Abb. 2) zeigt keine Hyperfeinstruktur. Es kann nur die Gesamtausdehnung von 67 Gauss und die durch den Phosphor bedingte Dublettaufspaltung mit der Kopplungskonstanten a_P = 23,2 Gauss bestimmt werden. Es scheint relativ instabil zu sein.
Die geringere Stabilität im Vergleich zum 2-Methyl-4.6-diphenyl-Phosphorin-Radikal-Kation wird verständlich, wenn man die Protonenkopplungen der ortho - und para- Phenylreste gegenüberstellt. Die viel größeren Kopplungskonstanten der Protonen des 4-Phenylrestes im Vergleich zu den o,-o'-Phenylprotonenkopplungen bedeuten eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im 4-Phenylring. Damit trägt auch der4- Phenylrest stärker zur Stabilisierung des Radikals bei als der Phenylsubstituent in ortho- bzw. ortho'-Stellung.

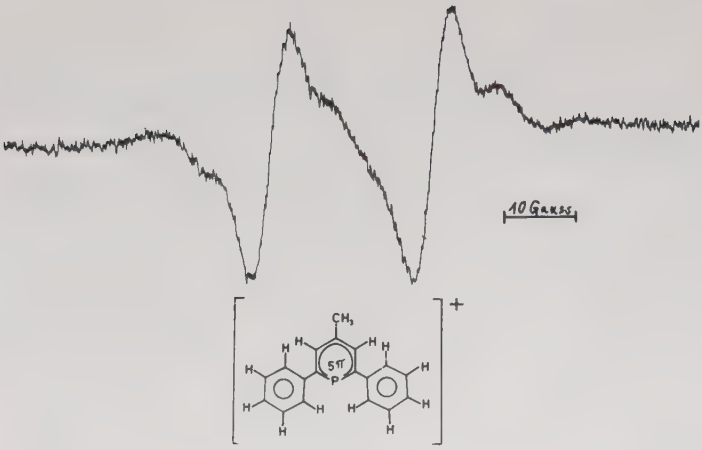


Abb.2: ESR-Spektrum des 4-Methyl-2.6-diphenyl- phosphorin-Radikal-Kations in Benzol

2.3.) ESR-Spektrum des 2.6-Dimethyl-4-phenyl -phosphorin-Radikal-Kations

Das sehr gut aufgelöste Spektrum in Abb.3 hat eine Gesamtausdehnung von 81 Gauss. Es zeigt das charakteristische Phosphordublett von a_P = 23,2 Gauss. Die beiden Dublletthälften sind in weitere Liniengruppen aufgespalten, wobei eine Überlagerung der inneren Spektrenhälften beobachtet wird. Durch die sechs gleichwertigen Methylprotonen erfolgt eine Aufspaltung zu einem Septett im theoretisch erwarteten Intensitätsverhältnis 1:6:15:20:15:6 (1) und der Protonenkopplung a_H = 7,6 Gauss.
Jedes Septett ist weiter in ein Sextett mit der Protonenkopplung a_H = 2,2 Gauss aufgespalten. Dieses Sextett wird von fünf gleichwertigen Protonen hervorgerufen. In Analogie zu W.Städe[6] sollte es sich um die beiden meta-Protonen des Phosphorinringes und die drei o-,p-,o'—Protonen handeln. Bei beiden Radikal-spezies finden wir diese zufällige Entartung.

Weiterhin ist jede Linie dieses Sextetts durch die beiden meta-Protonen des Phenylkerns zu einem Triplett mit der Protonenkopplung a_H = 0,9 Gauss aufgespalten.
Hiermit sind die Kopplungen aller Protonen und die des Phosphors eindeutig zugeordnet.
Die bestimmten Kopplungen ergeben eine Gesamtaufspaltung von 81,6 Gauss, was mit der Spektrenausdehnung von ca. 81 Gauss übereinstimmt.
Mit diesen Werten läßt sich das Spektrum vollständig konstruieren.

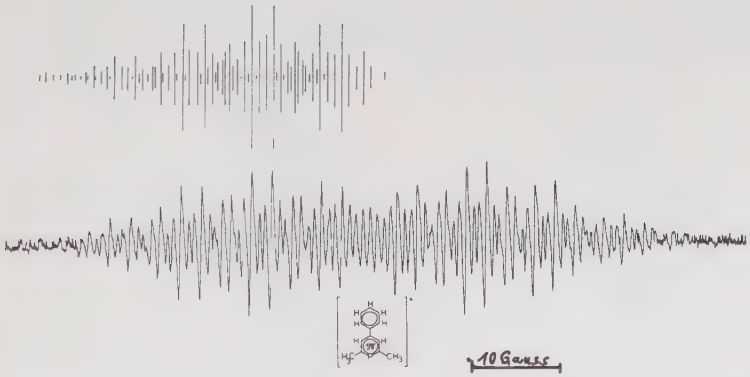
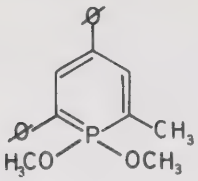


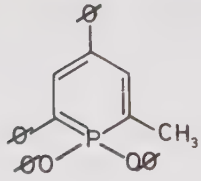
Abb.3: ESR-Spektrum des 2.6-Dimethyl-4-phenyl-Phosphorin-Radikal-Kations in Benzol

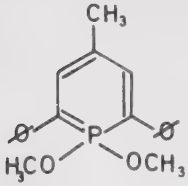
III. 1.1-disubstituierte Methyl-diphenyl-phosphorine

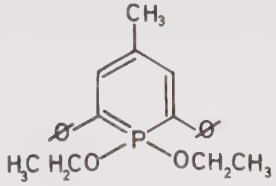
1.) Darstellung von 1.1-disubstituierten Methyl-diphenyl-phosphorinen mit Quecksilber -II- acetat

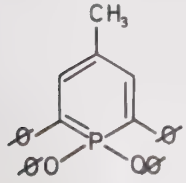
W.Städe[6] gelang in einer überraschenden Reaktion von 2.4.6-Triphenyl-phosphorin mit Alkoholen in Gegenwart von Hg-II-acetat 1.1-Dialkoxy-2.4.6-triphenyl-phosphorine darzustellen. A.Hettche[8] konnte diese Reaktion auf Amine als Nucleophile übertragen und 1.1-Bis-dialkylamino-phosphorine synthetisieren.
Unter den gleichen Bedingungen habe ich 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 1 und 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 2 umgesetzt. Die entsprechenden 1.1-Dialkoxy-phosphorine und auch die 1.1-Bis-dialkylamino-phosphorine [9] entstehen in guten Ausbeuten; allerdings erweisen sich die gelblich - grün fluoreszierenden Verbindungen als empfindlich und werden bei der Chromatographie an Kieselgel zu hoher Aktivität zerstört.
Es ist mir aber gelungen durch Säulenchromatographie an Kieselgel der Aktivitätsstufe V die folgenden Verbindungen rein zu erhalten.

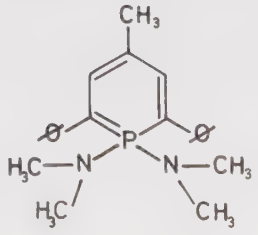












Inzwischen gelang H.Pohl [10] 1.1-Dialkoxy-phosphorine zu synthetisieren, die in 4-Stellung mit anderen Alkylgruppen wie Äthyl,-Isopropyl-, und Benzylresten substituiert sind.

2.) Eigenschaften der 1.1-disubstituierten Methyl-diphenyl-phosphorine

2.1.) Theorie der Bindungsverhältnisse und Versuche zum Ylidcharakter

Um die Reaktivität von Methylgruppen an 1.1-disubstituierten Phosphorinen abzuschätzen und zu verstehen, ist eine genauere Kenntnis des Phosphorheterocyclus erforderlich.
Formal können Phosphorine als Ylide mit vierbindigem positivem Phosphor und einer delokalisierten negativen Ladung oder als Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff $d\sigma$ -$p\pi$ -Bindungen aufgefaßt werden.

SCHEMA 1

Die Frage des Charakters der $d\pi$ - $p\pi$ -Bindung wird in der Literatur diskutiert.
Ausgehend von den Berechnungen von M.J.S.Dewar und W.A. Whitehead [11] und D.P.Craig und N.L.Paddock [12] zu den Phosphazenen schlägt G.Märkl [13] eine Linearkombination der d_{xz} - und d_{yz} - Orbitale des Phosphors zu den $d\pi^a$ und $d\pi^b$-Hybridorbitalen vor.Es können sich $d\pi$ - $p\pi$ -Bindungen zu den beiden benachbarten C-Atomen ausbilden. Der Phosphor wirkt bei diesem Modell als Konjugationssperre.

Nach den Berechnungen von S.F.Mason [14] und R.Vilceanu [15] liegt jedoch ein volles aromatisches System vor. Sie fordern für cyclisch konjugierte Moleküle mit d_{π}- p_{π}-Bindungen eine Erweiterung der Hückel-Regel. Ebenfalls zeigen CNDO/2 Rechnungen von H.Oehling und A.Schweig[16], daß bei Heterocyclen mit 5-bindigem Phosphor der Koordinationszahl 4 der Phosphor nicht als Konjugationssperre wirkt, sondern daß ein erheblicher Beitrag zur Ringkonjugation neben den d-Atomorbitalen vom p_z-Orbital des Heteroatoms stammt; umgekehrt enthalten die P-C-δ-Bindungen d-Anteile.

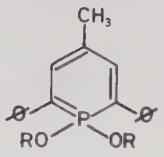
G.Märkl[17,18,19,20] und W.Städe[6] haben 1.1-disubstituierte Phosphorine auf ihre Ylid-Ähnlichkeit hin untersucht. G.Märkl stellte eine Protonierbarkeit von 1.1-Diphenyl-phosphorinen und 1-Phenyl-1-alkyl-phosphorinen schon in verdünnter HCl fest. W.Städe fand, daß sich 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxy-phosphorine nicht in verdünnter wässriger HCl lösen. Erst mit CF_3COOH konnte eine Protonierung erreicht werden. Eine Alkylierung, Acetylierung oder Benzoylierung war nicht mög - lich.
Auch gegen wässrige oder gegen alkoholische Na-äthylatlösung erwies sich 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl-phosphorin als stabil.
Dagegen lassen sich Ylide im allgemeinen mit Methyljodid oder Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat alkylieren[21a].
Für viele Ylide wird die Reaktion mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid beschrieben [21b]. Weiter hydrolysieren Ylide meist schon in wässriger alkalischer Lösung unter Spaltung einer P-C-Bindung[21c].
Ebenfalls spricht das gemessene kleine Dipolmoment von 1,28 D gegen eine ausgeprägte Ylidstruktur. Die bekannten offenkettigen Ylide zeigen alle ein viel größeres Dipolmoment zwischen 5 und 7 D[21d]

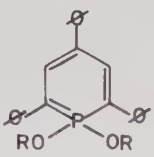
2.2) UV-Spektren

Die UV-Spektren der 1.1-Dialkoxy-und 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorine zeigen alle ein breites Maximum um 420 nm. Die Maxima sind hier im Vergleich zu den 2.4.6-Triphenylphosphorinderivaten um ca. 3nm nach kürzeren

Wellenlängen verschoben.
Die UV-Daten sind zum Vergleich mit den entsprechenden Triphenylphosphorinderivaten in Tabelle I zusammengestellt. (Lösungsmittel Cyclohexan)

TABELLE I





Substanz	λmax/nm	ε	λmax/nm	ε
R= CH_3(5)	416	15600	420	18400
R= C_2H_5(6)	420	22300	423	20000
R= C_6H_5(8)	410	18300	413	18000

Einen viel deutlicheren Unterschied in der Wellenlänge von λmax zeigen die Spektren von 1,1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 und 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 5 . Das Maximum von 4 ist um 24 nm nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Die Phenylgruppe an C 2 ist demnach von deutlich grösserer Wirkung auf das Elektronenspektrum als die an C 4.

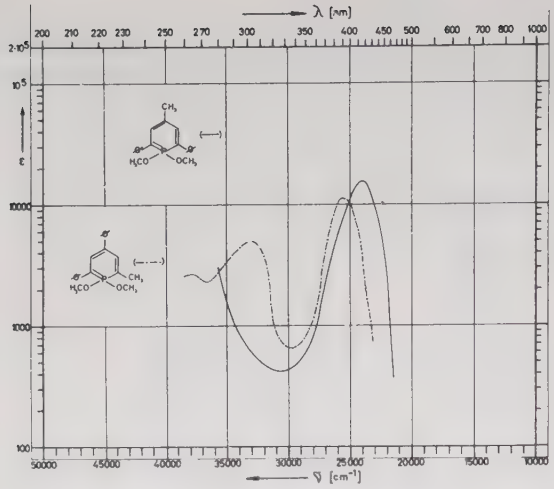


Abb. 4: UV-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorins 4 und 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 5 in Cyclohexan

5 bevorzugt also stärker die längerwellige und stärker absorbierende Form A.

Eine ähnlich starke Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums findet man auch bei den beiden 1.1-Diphenoxy-phosphorinen 7 und 8 (siehe Tabelle II).

Tabelle II

Substanz	λ_{max} / nm	Diff.	ε
4	392	24	10600
5	416		15900
7	386	22	9600
8	408		16000

2.3.) ^{1}H-NMR-Spektren

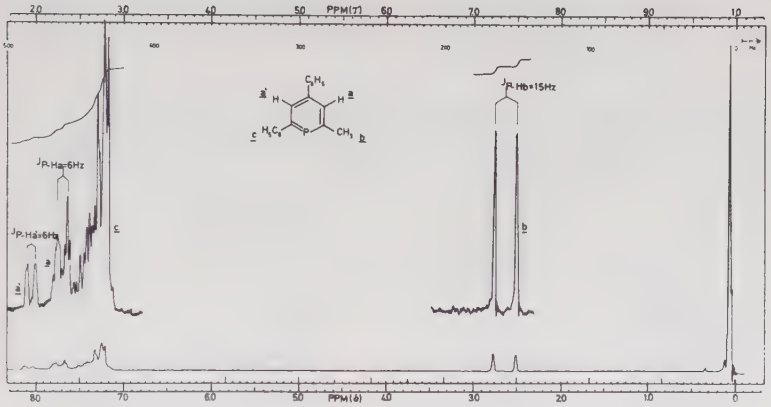


Abb.5: ^{1}H-NMR Spektrum des 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorins 1 in $CDCl_3$

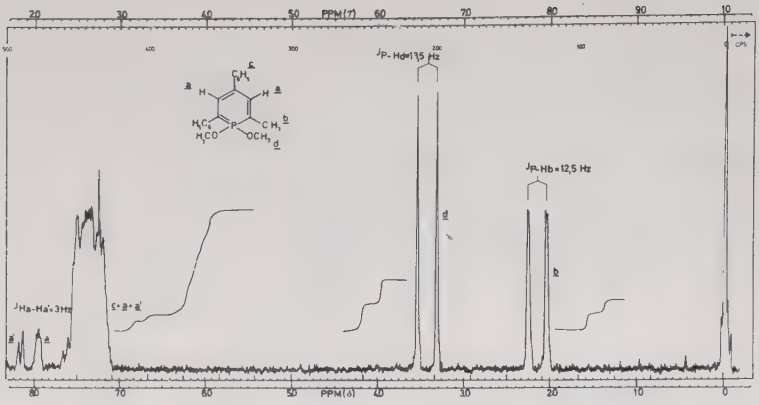


Abb.6: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 in $CDCl_3$

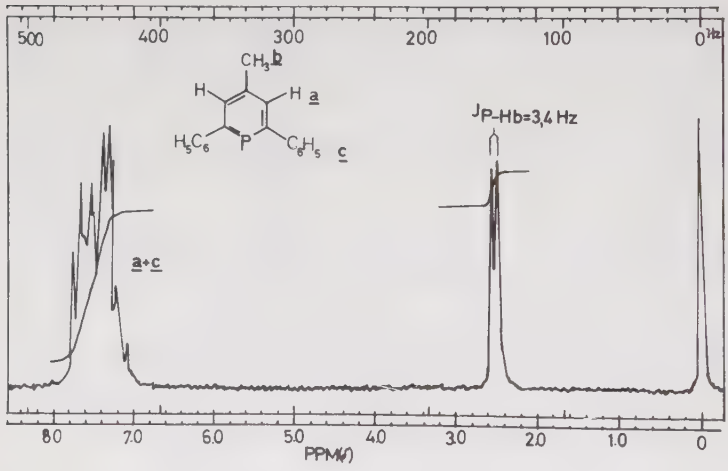


Abb.7: ^{1}H-NMR-Spektrum des 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 2 in $CDCl_3$

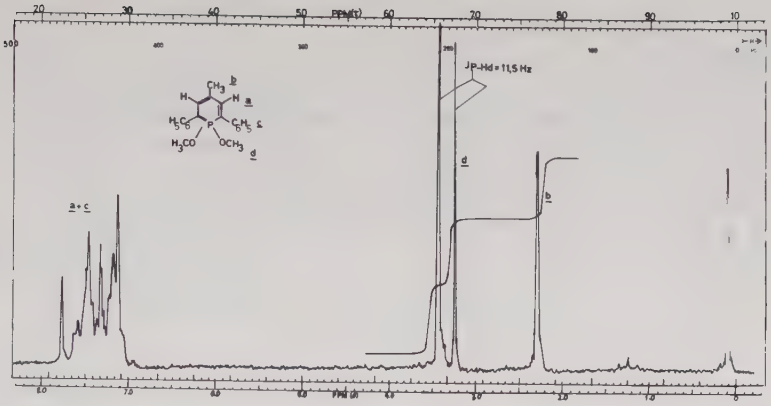


Abb.8: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 5 in $CDCl_3$

Wie aus Abb. 7 und 8, aber auch aus Abb. 5 und Abb. 6 zu ersehen, sind bei den 1.1-Dimethoxy-phosphorinen im Vergleich zu den 1.1- unsubstituierten Phosphorinen die Methylprotonen b um 0,4 ppm nach höherem Feld verschoben (siehe auch Tabelle III).
Hieraus kann auf eine höhere Elektronendichte geschlossen werden.
Während beim 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 2 noch eine Kopplung der Methylprotonen mit dem Phosphor, J_{P-H_b} = 3,4 Hz, erfolgt (Abb.7), zeigt das entsprechende 1.1-Dimethoxy-phosphorin (Abb.8) wie auch 6 und 8 nur ein Singulett der Protonen b.
Auch diese Tatsache könnte auf eine höhere Elektronendichte an der Methylgruppe bei den 1.1-disubstituierten Phosphorinen deuten [22].
Bei 4 (Abb. 6) beträgt die Kopplung des Phosphors mit den Methylprotonen in 2-Stellung J_{P-H_b} = 12,5 Hz. Auch hier tritt gegenüber den 1.1- unsubstituierten Verbindungen eine Abnahme der Kopplung um 2,5 Hz ein.
Alle weiteren ^{1}H-NMR-Daten sind Tabelle III zu entnehmen.

Tabelle III

^{1}H-NMR-Daten der Methyl-substituierten Phosphorine und 1.1-Dialkoxyphosphorine in $CDCl_3$

1 (Abb.5)	a bzw. a'	(d) 8,0ppm bzw. 7,6ppm	(2H;1H_a,1Ha) J_{P-H_a} = 6 Hz
	b	(d) 2,58ppm	(3H;CH) J_{P-H_b} =15 Hz
	c	(m) 7,19-7,72ppm	(10 H;arom.)
4 (Abb.6)	a bzw. a'	(d) -	(1H; H_a)$J_{H_a-H_{a'}}$=3Hz
	b	(d) 2,18ppm	(3H;CH) J_{P-H_b} =12,5Hz
	c	(m) 7,1-7,6ppm	(11H;10arom,1$H_{a'}$)
	d	(d) 3,6ppm	(6H; POCH) J_{P-H_d} =13,5 Hz)
2 (Abb.7)	a	(d) -	(2H)
	b	(d) 2,54ppm	(3H;CH)J_{P-H_b}=3,4 Hz
	c	(m) 7,3-7,8ppm	(12H; 10 arom.,2H_a)
5 (Abb.8)	a	(d) -	(2H)
	b	(s) 2,18ppm	(3H;CH)
	c	(m) 7,3-7,8ppm	(12H;10 arom,2H_a)
	d	(d) 3,24ppm	(6H;POCH) J_{P-H_d} = 11,5 Hz
6^+	a	(d) -	(2H)
	b	(s) 2,28ppm	(3H;CH)
	c	(m) 7,0-8,0ppm	(12H, 10 arom,2H_a)
	d	(o) 3,5ppm	(4H;POCH) J_{P-H_d} = 9Hz $J_{H_e-H_d}$ = 7,2 Hz
	e	(t) 0,8ppm	(6H;POCCH) $J_{H_d-H_e}$ = 7,2 Hz

$\underline{8}^{+}$	a	(d) –	(2H)
	b	(s) 2,05ppm	(3H;CH)
	c	(m) 7,2-7,8ppm	(12H;10 arom.,$2H_a$)
	d	(m) 6,6-7,0ppm	(10H, 10 arom.)

$^{+}$Lösungsmittel : C_6D_6

2.4.)Massenspektren

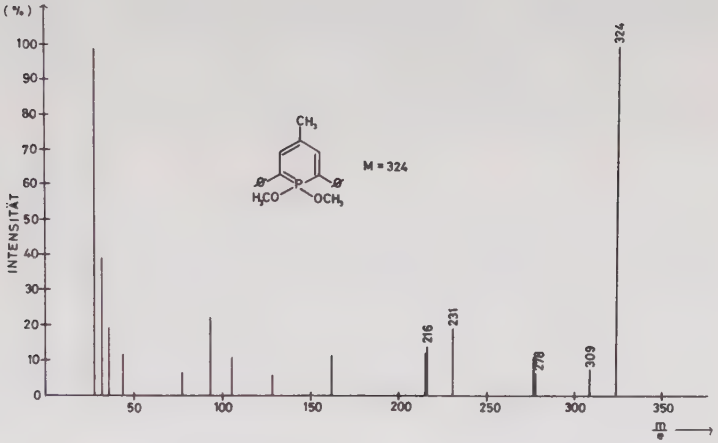


Abb.9: Massenspektrum des 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 5

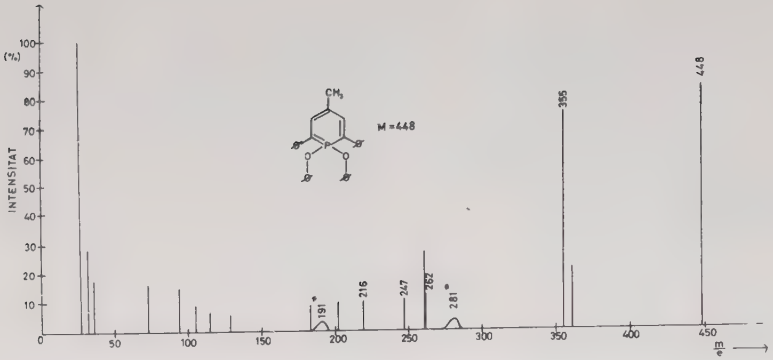


Abb.10: Massenspektrum des 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 8

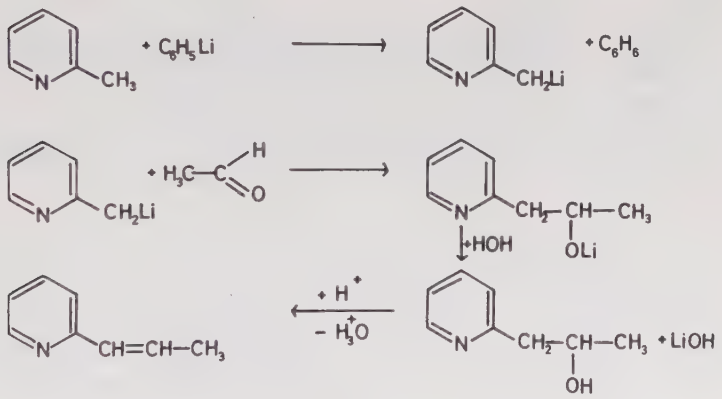
Die Massenspektren des 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 5 und 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 8 zeigen völlig verschiedene Zerfallsreihen. Vom sehr intensiven Molekülionenpeak bei m/e = 324 wird bei 5 (Abb.9) eine Methylgruppe abgespalten, so daß das Bruchstück m/e = 309 erscheint. Durch Fragmentierung einer O-CH_3-Gruppe (-31) entsteht m/e = 278, aus dem unter Verlust eines PO-Restes (-47) m/e = 231 gebildet wird. Danach erst wird die Methylgruppe (-15) des Heterocyclus zum Fragment m/e = 216 entfernt.
Beim 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 (Abb.10) dagegen mit dem Molekülionenpeak m/e = 448 erscheint das erste Bruchstück bei m/e = 355, was der Abspaltung einer Phenoxy-Gruppe (-93) entspricht. Unter Verlust der zweiten Phenoxygruppe entsteht das Fragment m/e=262, das 1.1-unsubstituierte Phosphorinkation.
Beide Übergänge lassen sich durch metastabile Peaks bei m/e = 281 bzw. m/e = 191 belegen.
Dann erfolgt Desalkylierung (CH_3-Gruppe, -15) zum in 4-Stellung unsubstituierten Phosphorin (m/e = 247), dessen weiterer Zerfall unter Abstraktion des Phosphors (-31) zum Fünfring m/e = 216 verläuft.

IV. Reaktionen von Methylgruppen an 1.1-disubstituierten Phosphorinen

1.) Analogreaktionen zu Picolinen

Zunächst habe ich untersucht, ob sich die Methylgruppen an 1.1-Dialkoxy-bzw. 1.1-Diaryloxy-phosphorinen in ihren Reaktionen analog zu Methylgruppen an Pyridinen verhalten. Beim 2- und 4-Methylpyridin, aber auch beim 3-Methylpyridin sind eine Vielzahl von Reaktionen bekannt[23,24,25,26,27,28], bei denen mit Basen wie Phenyl-lithium, $NaNH_2$ u.a. ein Proton der Methylgruppe abgespalten wird. Das entstehende Anion kann mit Aldehyden umgesetzt werden: (z.B. Schema 2).

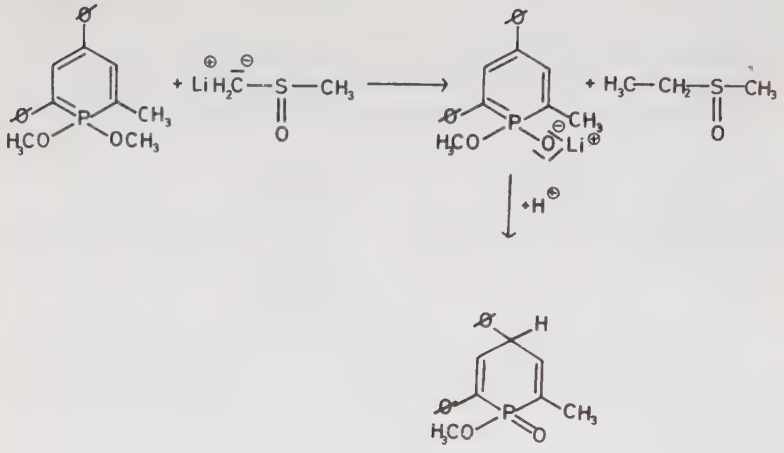
SCHEMA 2



Ähnliche Kondensationsreaktionen in der Pyridinreihe werden auch durch Säuren katalysiert [29,30,31].
Wegen der Basenempfindlichkeit der 1.1-unsubstituierten Phosphorine scheinen basenkatalysierte Kondendationsversuche nicht besonders begünstigt.

Alle Versuche, auch Umsetzungen von 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 1 und 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 2 in Acetanhydrid/Eisessig sogar mit 2.4-Dinitrobenzaldehyd zu erreichen, blieben ohne Erfolg.
Ebenfalls sind Kondensationsreaktionen mit den verschiedensten Basensystemen und Aldehyden mit den 1.1-disubstituierten Phosphorinen 4, 5, 7, 8, nicht gelungen.(s.Exp.Teil S.70).Vielmehr tritt mit dem Basensystem K-tert.butylat in DMSO beim Erhitzen, mit dem DMSO-Anion schon bei Zimmertemperatur bei 4 und 5 Abspaltung eines Methylkations der Methoxygruppe ein.
Nach Zugabe von Säure verschwindet die intensive Fluoreszens des Anions; die Lösung wird farblos.

SCHEMA 3



Den entstehenden Phosphinsäureester habe ich nicht isoliert. Die Methylkationenabspaltung mit DMSO-Anion habe ich auch UV-spektroskopisch verfolgt. (Abb.11)

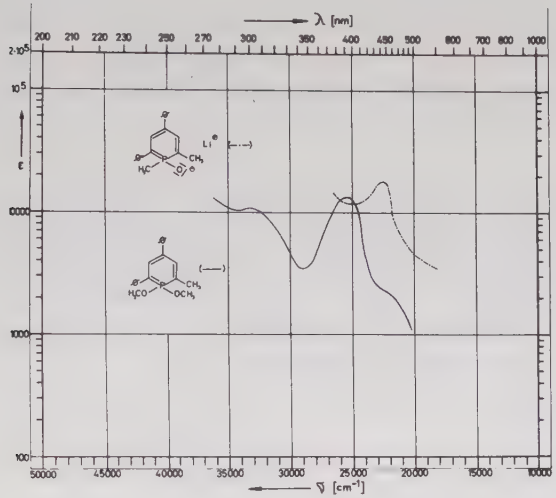


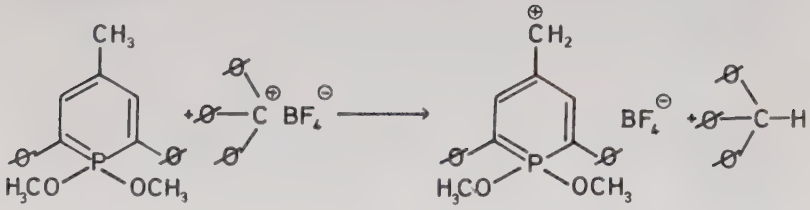
Abb.11: UV-Spektrum des 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 und des Umsetzungsproduktes mit Base in DMSO

Um den Angriff der Base am Phosphorsubstituenten zu verhindern, habe ich die 1.1-Diphenoxyprodukte vom 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 7 und 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 eingesetzt. Ich konnte jedoch UV-spektroskopisch keine Reaktion feststellen.

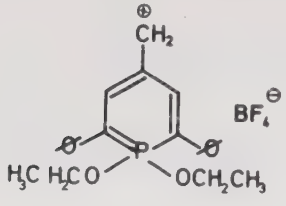
2.) H^- - Abspaltung mit Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat

Wie aus den spektroskopischen Daten geschlossen werden kann, (siehe S. 8 und S.11) scheint die Methylgruppe des 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 5 bevorzugt für eine Hydrid-Abspaltung geeignet. Tatsächlich gelingt diese Reaktion schon bei Zimmertemperatur mit Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in Dimethoxyäthan.

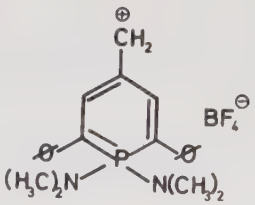
SCHEMA 4



Das in sehr guter Ausbeute entstehende [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]- carbonium-tetrafluoroborat 10 fällt aus der Reaktionslösung aus. Auch vom 1.1-Diäthoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 6 und 1.1-Bis-dimethylamino-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 9 werden glatt die entsprechenden Fluoroborate erhalten .

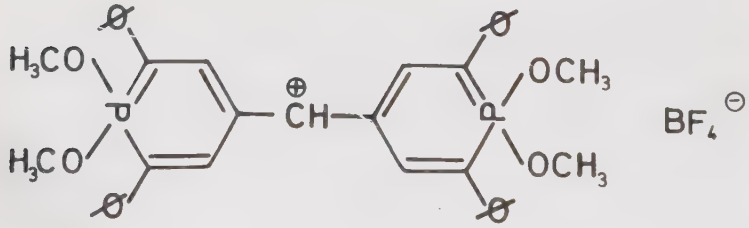


11



13

Weiter habe ich auf gleichem Wege folgendes Salz dargestellt.



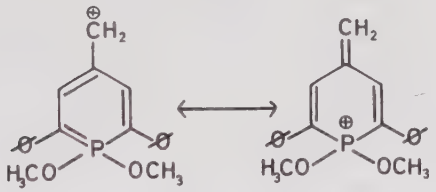
12

Zur Synthese der Ausgangsverbindungen siehe S.6 u.39

Ein Salz ähnlichen Typs wie 12 hat auch G.Märkl[32] nach einer völlig anderen Reaktion beschrieben.
Inzwischen hat H.Pohl[10] auch von anderen 4-Alkylderivaten mit Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat analoge Phosphorinyl-(4)-carboniumsalze synthetisiert.

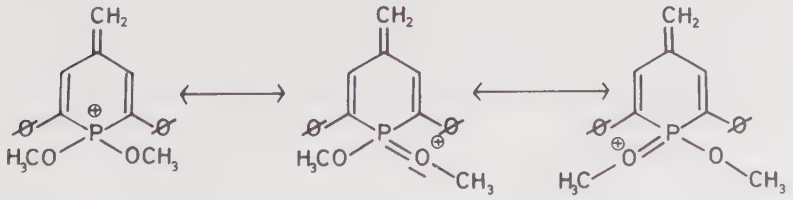
2.1.) Eigenschaften der 1.1-heterosubstituierten 2.6-Diphenyl-phosphorinyl-(4)-carbonium-tetrafluoroborate

Alle Tetrafluoroborate sind so stabil, daß sie unter gewissen Vorsichtsmaßregeln aus Eisessig umkristallisiert werden können. Die Beständigkeit läßt sich durch die Stabilisierung der positiven Ladung durch Delokalisierung und induktiven Effekt der Alkyl- bzw. Phenyl- bzw. 1.1-Dialkoxyphosphorinyl-gruppen erklären.
Folgende mesomere Grenzstrukturen lassen sich z.B. von [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 10 formulieren.

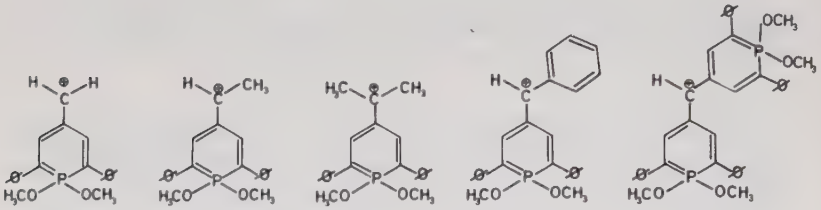


A B

Grenzstruktur B wird weiter durch die beiden Methoxygruppen stabilisiert, was sich wie folgt veranschaulichen läßt.



Tatsächlich sprechen ^{1}H-NMR-Messungen der von H.Pohl[10] dargestellten Salze für eine Phosphoniumstruktur (Struktur B). Von den bisher synthetisierten [1.1-Dimethoxy-phosphorinyl-(4)] -carboniumionen läßt sich folgende Stabilitätsreihe aufstellen.



Sie alle müssen energieärmer sein als das Triphenylcarboniumsalz, da sie ja mit diesem, unter Zugabe der äquivalenten Menge, entstehen.
Neueste CNDO/2 Berechnungen von A.Schweig[16] sprechen dafür, daß sich von Methylgruppen an 1.1-heterosubstituierten Phosphorinen nicht wie von Methylgruppen an Pyridinen ein H^+ - sondern eher ein H^- - Ion abspalten läßt.
Sie zeigen nämlich, daß der Phosphor in ähnlichem Maße π-Ladung aus dem Ring zieht wie der Stickstoff im Pyridin (interessanterweise jedoch aus der m-Position am stärksten); σ-Ladung aber wird vom Phosphor im Gegensatz zum Pyridin an den Ring abgegeben. Die Elektronendichte ist deshalb an den C-Atomen des Phosphorheterocyclus viel größer als an den C-Atomen des Pyridinringes. Eine ähnliche Elektronendichte wird auch an den Methylsubstituenten gefunden[33].

2.2.) UV-Spektren

Die UV-Spektren von 10, 11 und 13 sind sehr ähnlich und weisen keine ausgeprägten Maxima auf. Dagegen zeigt das UV-Spektrum von 12 zwei Maxima bei λ_{max} = 545 nm (ε_1 = 68600) und λ_{max_2} = 375 nm (ε_2 = 10300). Dies Kation ist ja auch viel stärker mesomeriestabilisiert. Man kann 12 als Cyaninfarbstoff mit endständigem Phosphor auffassen, der sich vinylog vom einfachsten System dieser Art $\emptyset_3P{=}CH{-}P^+\emptyset_3$ ableitet [34].

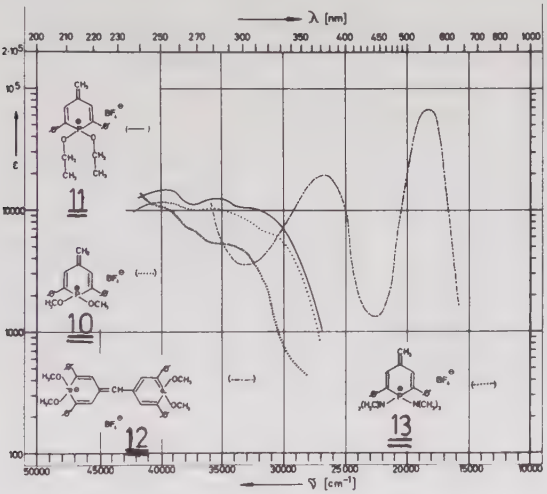


Abb.12: UV-Spektren der Phosphorinyl-(4)-carbonium-tetrafluoroborate 10, 11, 12 und 13 in CH_2Cl_2

2.3.)IR-Spektren in KBr

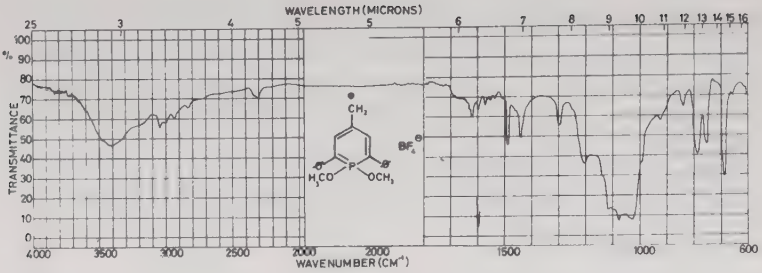


Abb.13: IR-Spektrum des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 10 in KBr

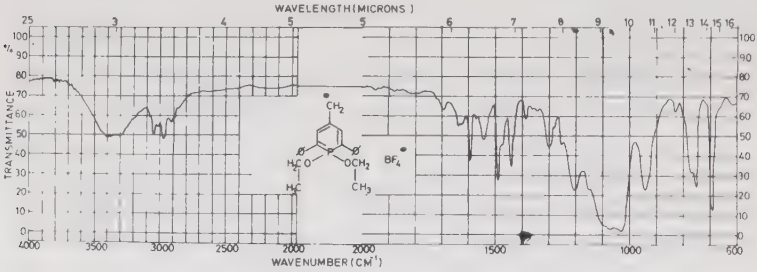


Abb.14: IR -Spektrum des [1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 11 in KBr

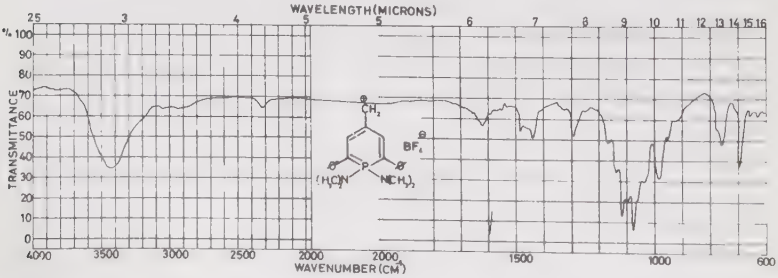


Abb.15: IR-Spektrum des [1.1-Bis-dimethylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 13 in KBr

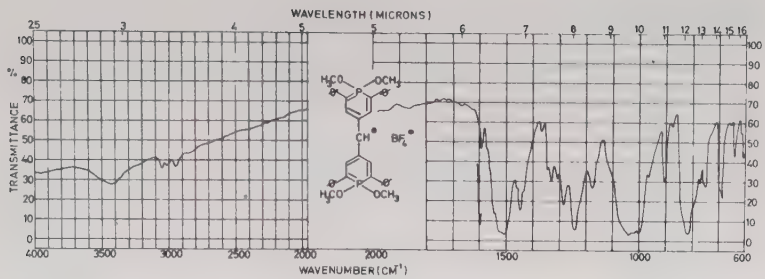


Abb.16: IR-Spektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 12 in KBr

Wie bei den UV-Spektren, so ähneln sich auch die IR-Spektren von 10, 11 und 13 weitgehend. Sie weisen alle die charakteristische breite BF_4^- - Absorption bei 1000-1100 cm^{-1} auf. Die Banden der P-O-$C_{aliph.}$ Valenzschwingung (Lit.-Werte [35]: 950-1055 cm^{-1} (s) werden durch die BF_4^--Absorption überlagert.

Eine Zuordnung der P-N-Valenzschwingung[36,37] bei 12 kann nicht getroffen werden. Womöglich ist wegen der zu erwarten-den Stärkung der P-N-Bindung beim Kation die P-N-Absorption so weit kurzwellig verschoben, daß sie ebenfalls durch die BF_4^- - Absorption verdeckt wird.

Allen drei Verbindungen gemein sind zwei mittlere Banden um 1445 cm^{-1}, 1495 cm^{-1} und eine scharfe, mittelstarke Bande bei 692 cm^{-1}. Diese Bande rührt wohl vom Phosphorin-gerüst her. P-C-Bindungen[38] z.B. absorbieren in diesem Bereich.

Im IR-Spektrum von 12 (Abb.16) findet man die BF_4^- - Absorption im gleichen Wellenbereich. Das Spektrum von 12 unterscheidet sich gegenüber denen von 10, 11 und 13 durch seinen Bandenreichtum.

2.4.) ^{1}H-NMR-Spektren

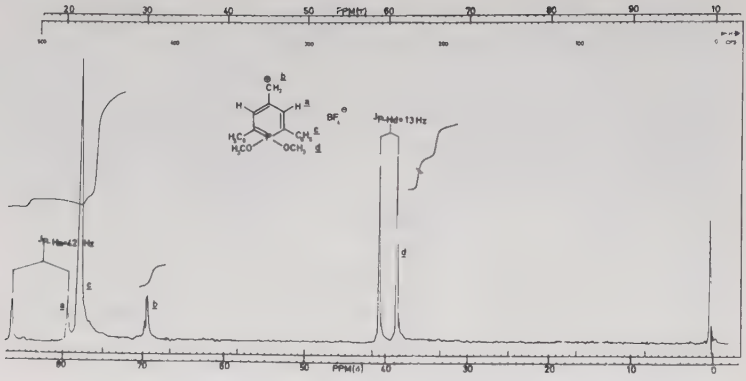


Abb.17: ^{1}H-NMR-Spektrum des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 10 in CD_3CN

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 10 zeigt, daß bei der Umsetzung mit Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat das Grundgerüst erhalten geblieben ist. Die 6 Methoxyprotonen sind gegenüber 5 (s.S.13) nach etwas schwächerem Feld verschoben. Sie liegen bei δ = 3,90 ppm. Die Kopplungskonstante des durch den Phosphor bedingten Dubletts beträgt J_{P-H_d} = 13 Hz. Protonen b liegen erwartungsgemäß bei schwachem Feld, δ = 6,86 ppm

Die chemische Verschiebung der beiden meta-Protonen beträgt δ = 8,18 ppm. Sie sind durch den Phosphor zu einem Dublett mit der Kopplungskonstanten J_{P-H_a} = 42 Hz aufgespalten. Das im Spektrum eingezeichnete Integral gibt einen zusätzlichen Beweis für die im Molekül vorhandenen Protonenverhältnisse.

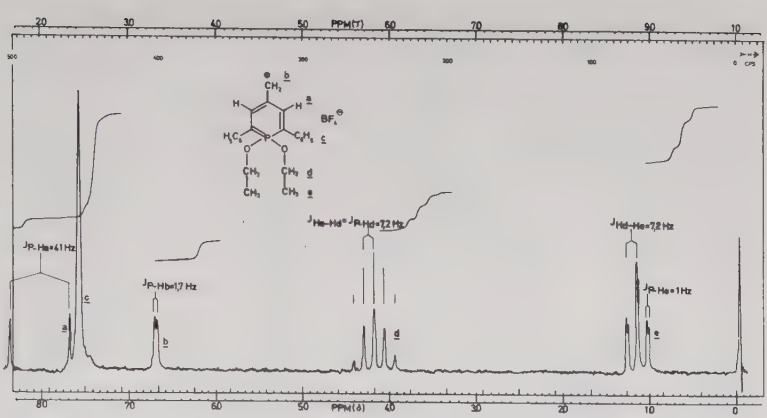


Abb.18: ^{1}H-NMR-Spektrum des [1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 11 in CD_3CN

Beim ^{1}H-NMR-Spektrum von 11 ist im Gegensatz zur Ausgangsverbindung (s.S. 14) jede Linie des Tripletts der sechs Methylprotonen (e) mit der Kopplungskonstanten $J_{H_d-H_e}$ =7,2Hz zu einem Dublett aufgespalten. Die Kopplung J_{POCCH_e} beträgt 1 Hz.

Die vier Methylenprotonen (d) spalten durch Kopplung mit dem Phosphor und den Methylprotonen zu einem Quintett mit der Kopplungskonstanten $J_{H_e-H_d} = J_{POCH_d} = 7{,}2$ Hz auf.

Das Integral des Quintetts zeigt das zu erwartende Intensitätsverhältnis 1:4:6:4:1.

Kopplungen dieser Größenordnung findet man auch beim Triäthylphosphit $P(OCH_2CH_3)$[39].

$J_{POCH} = 8{,}0$ Hz, $J_{POCCH} = 0{,}6$ Hz und $J_{H-H} = 7{,}1$ Hz.

Bei 11 ist die $P-H_d$ und die H_e-H_d-Kopplungskonstante zufällig entartet.

Wie auch hier zu erwarten, liegen die Protonen b bei niedrigem Feld, = 6,74 ppm. In Abb. 18 kann eine Dublettaufspaltung von $J_{P-H_b} = 1{,}7$ Hz abgelesen werden.

Die beiden äquivalenten meta Protonen (a) mit einer Verschiebung von = 8,04 ppm zeigen eine Dublettaufspaltung von $J_{P-H_a} = 41$ Hz.

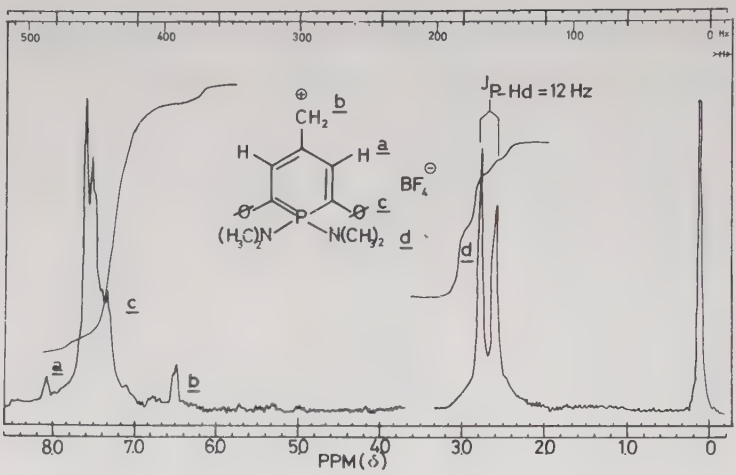


Abb.19: ^{1}H-NMR-Spektrum des [1.1-Bis-dimethylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 13 in CD_3CN

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 13 ähnelt dem von 10. Das Dublett der 12 Dimethylaminoprotonen (d) mit der Kopplungskonstanten J_{P-H_d} = 12 Hz ist bei δ = 2,6 ppm. Das Singulett der Methylprotonen(b)liegt bei einer chemischen Verschiebung von δ = 6,4 ppm. Von dem Dublett der meta-Protonen (a) ist nur eine Hälfte zu erkennen, die andere wird durch das Phenylprotonenmultiplett überlagert.

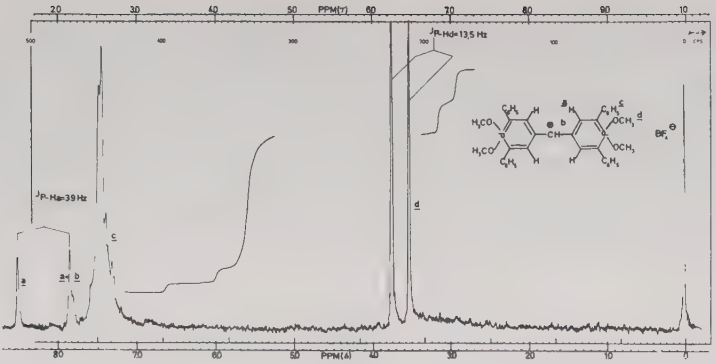


Abb.20: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 12 in CD_3CN

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 12 findet man das Dublett der 12 Methoxyprotonen (d) bei δ = 3,65 Hz mit einer Kopplungskonstanten von J_{P-H_d} = 13,5 Hz. Die chemische Verschiebung des CH-Protons (b) beträgt δ = 7,88 ppm. Das Dublett der meta-Protonen mit der Kopplung J_{P-H_a} = 39 Hz ist bei δ = 8,23 ppm zu erkennen.

2.5.) Massenspektren

Die Salze 10, 11 und 13 lassen sich massenspektrometrisch gut vermessen. Von 12 habe ich keinen Molekül-Kationenpeak erhalten.
10 und 11 zeigen das gleiche Zerfallsmuster. Von 10 findet man erwartungsgemäß den Molekülionenpeak bei m/e = 323, das Molekulargewicht des Kations (Abb.21). Durch Abspaltung einer Methylgruppe (-15) entsteht das Bruchstück m/e = 308. Diese Verbindung habe ich auch durch chemische Umsetzung erhalten (s.S.36).
Unter Verlust einer OCH_3-Gruppe (-31) wird das Fragment m/e = 277 gebildet, das eine PO-Gruppe abspaltet , so daß m/e = 230 erscheint. Den gleichen Zerfall zeigt auch 5 (Abb.9).

Völlig analog verhält sich 11 (Abb.22). Durch Abspalten einer C_2H_5-Gruppe (-29) aus dem Molekülionenpeak m/e = 351 (Molekulargewicht des Kations) wird das Bruchstück m/e = 322 gebildet, das eine OC_2H_5-Gruppe (-45) eleminiert. Ebenfalls tritt in diesem Spektrum das Fragment m/e = 277 auf. Es wird also aus dem Bruchstück m/e = 277 eine PO-Gruppe (-47) abgespalten.

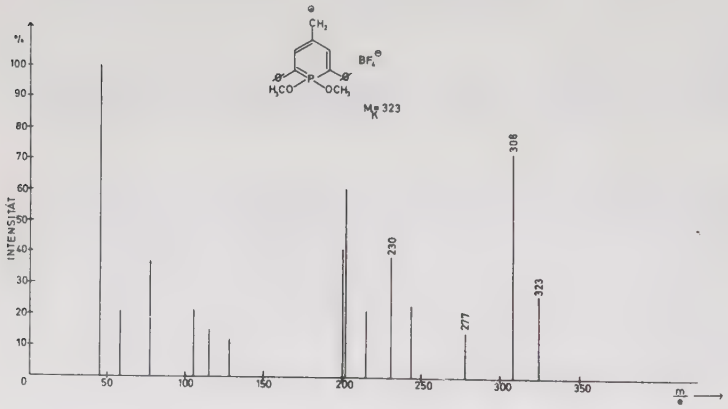


Abb.21: Massenspektrum des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 10

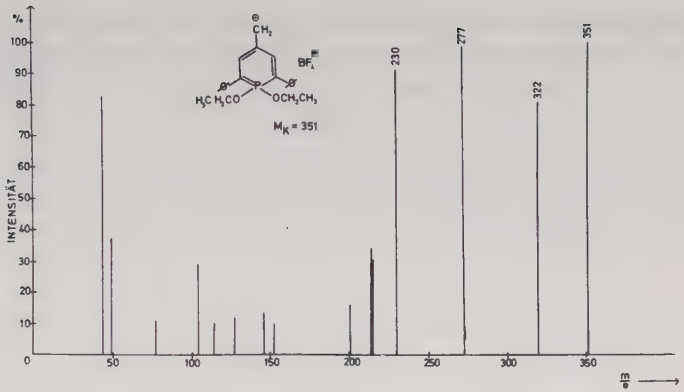


Abb.22: Massenspektrum des [1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 11

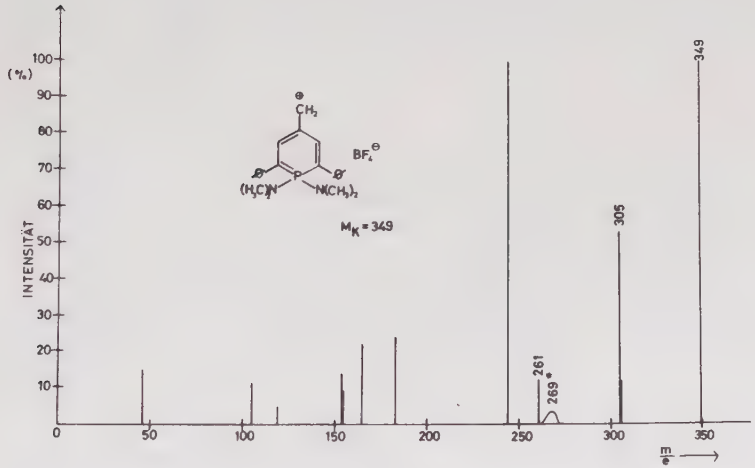


Abb.23: Massenspektrum des [1.1-Bis-dimethylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats 13

Das [1.1-Bis-dimethylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 13 zeigt ein anderes Zerfallsmuster. Bei dieser Verbindung werden wie bei 8 (Abb.10) zunächst die Substituenten am Phosphor abstrahiert. Aus dem

intensiven Molekülionenpeak m/e = 349 (Molekulargewicht des Kations) entsteht durch Abspalten einer Dimethylaminogruppe (-44) das Bruchstück m/e = 305, was durch den metastabilen Peak bei m/e = 267 belegt wird.
Dieses Fragment verliert eine weitere Dimethylaminogruppe unter Bildung von 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin - Radikal-Kation von der Masse m/e = 261

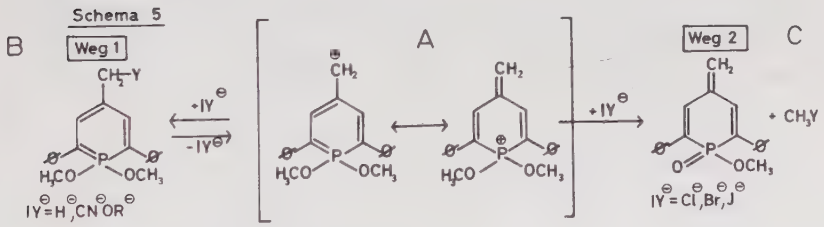
V. Umsetzungen des [1.1-und Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborats mit Nucleophilen

1.) Ambidentes Verhalten der Kationen 10 und 12

Sowohl das primäre Phosphorinyl-(4)-carboniumion 10 wie auch das sekundäre Phosphorinyl-(4)-carboniumion 12 erweist sich als äußerst reaktiv gegenüber Nucleophilen. Sie zeigen ambidentes Verhalten.

Zur allgemeinen Theorie ambidenter Kationen und auch Anionen sei auf die Übersichtsartikel [40,41,42] verwiesen.
Überträgt man die Vorstellungen über das ambidente Verhalten von Kationen gegenüber Nucleophilen, so ergibt sich das folgende Bild: (Zur Erläuterung dient das ambidente Kation 10, bei 12 herrschen analoge Verhältnisse)
Das von mir hergestellte Kation 10 ist an zwei Stellen durch Nucleophile angreifbar; an der CH_2-Gruppe an C-4 und an der CH_3-Gruppe des OCH_3-Substituenten.

Schema 5

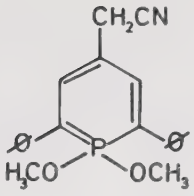


Nach Weg 1 wird das Nucleophil Y^- an der Stelle geringster Elektronendichte addiert. Ist der Energiegewinn beim Knüpfen der neuen Bindung groß, so läßt sich B als "kinetisch kontrolliertes Produkt" fassen. Stellt sich aber ein Gleichgewicht ein B⇌A ein, so kann 10 mit Y^- langsam nach Weg 2 unter Entmethylierung zu dem "thermodynamisch kontrollierten Produkt C" und CH_3-Y reagieren.
Die Größe des Energiegewinns und damit die Möglichkeit, die Reaktion nach Weg 1 oder Weg 2 zu lenken hängt ab von

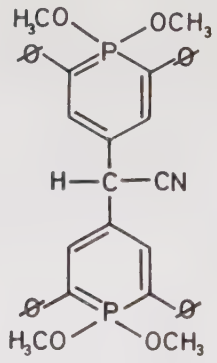
der Natur des Nucleophils und von der Stabilität des Kations. Mit den stark nucleophilen (aber schwach nucleofugen) H^-, CN^- und ^-OR-Ionen sollten am ehesten die Additionsprodukte abzufangen sein[40]. Diese Hypothese konnte bei der Umsetzung mit den Phosphorinyl-(4)-carboniumionen 10 und 12 bestätigt werden.

1.1) Umsetzungen der Phosphorinyl-(4)-carboniumionen 10 und 12 mit H^--, CN^--, $^-OCH_3$-, $^-OC_2H_5$-Ionen

Es ist leicht einzusehen, daß das Nucleophil H^- nach Weg 1 reagiert und, da sich das Gleichgewicht B⟹A nicht einstellt, man die Ausgangsprodukte 5 und 21 zurückerhält. Aber auch mit dem stark nucleophilen CN^-Ion tritt die Rückreaktion nicht ein. Die Cyanide 14 und 15 können in guter Ausbeute isoliert werden.

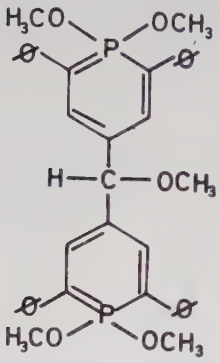


14

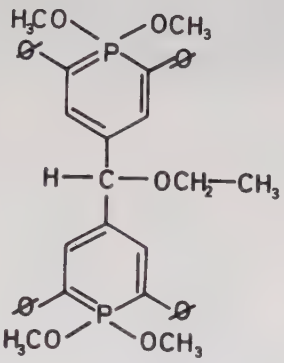


15

Ebenfalls mit dem ähnlich starken Nucleophil ^{-}OR (R=CH_3, C_2H_5) können die Äther 16 und 17 in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert werden.



16

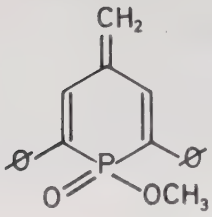


17

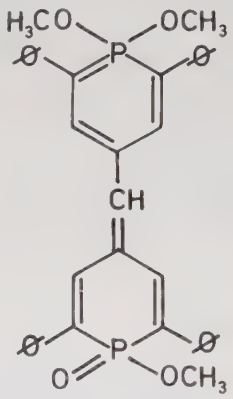
Weil Alkoholate nicht hydroxidfrei hergestellt werden können, werden die entsprechenden Äther des primären Kations 10 möglicherweise nicht erhalten (s.S. 82).

1.2.) Umsetzungen der Phosphorinyl-(4)-carboniumionen 10 und 12 mit F^--, Cl^--, Br^-- und J^--Ionen

Mit den schwächeren Nucleophilen (aber stärkeren Nucleofugen) Cl^- - Br^- - und J^- - Ionen können nur die "thermodynamisch kontrollierten Produkte" 18 und 19 isoliert werden. (Weg 2)



18

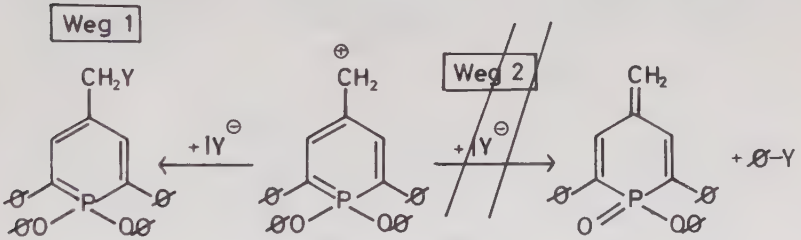


19

Während das primäre Carboniumion 10 mit allen eingesetzten Alkalihalogeniden augenblicklich zu 18 reagiert, können unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umsetzung des sekundären Carboniumions 12 beobachtet werden. Sofort nach der Zugabe von J^- - Ionen kann 19 isoliert werden. Beim Einsetzen von Br^--Ionen ist eine Reaktionszeit von 10 Minuten erforderlich. Bei der Umsetzung mit Cl^--Ionen kann dagegen erst nach 20 Stunden aufgearbeitet werden. Dünnschichtchromatographisch ist während der gesamten Reaktionszeit kein "kinetisch kontrolliertes Produkt" nachzuweisen.
Mit F^-- Ionen habe ich selbst nach 5 Tagen keine Reaktion festgestellt. Genaue Kinetik-Messungen sind noch nicht gemacht worden.

Aus Gründen der Löslichkeit habe ich Lithiumsalze eingesetzt. Alle Versuche wurden in absolutem Acetonitril bei Zimmertemperatur durchgeführt.
Um die Reaktion der Halogenide nach Weg 2 zu verhindern, habe ich versucht das [1.1-Diphenoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat zu synthetisieren. Leider ist mir die Isolierung dieses Carboniumions bisher nicht gelungen.

Schema 6



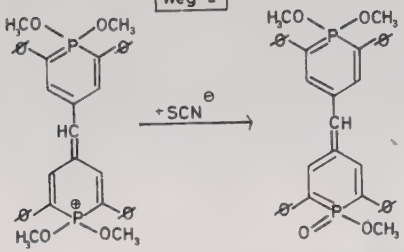
Mit diesem Salz sollte also bei ausreichender Elektrophilie die bisher nicht zugänglichen kinetischen Produkte erhalten werden.
Eine weitere Möglichkeit, die Ambidenz aufzuheben[43], bietet das [1.1-Bis-dimethylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4) - carbonium-tetrafluoroborat 13.
Entsprechende Versuche stehen noch aus.

1.3.) Umsetzungen der Phosphorinyl-(4)-carboniumionen 10 und 12 mit SCN^-- Ionen

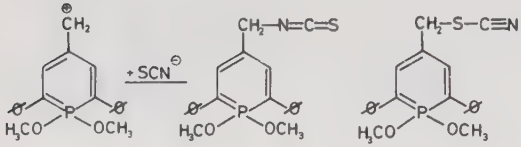
Während die Umsetzungen mit den 1.1 und 1.2 genannten Nucleophilen bei beiden Kationen, 10 und 12 entweder nach Weg 1 oder nach Weg 2 verlaufen, macht sich bei der Umsetzung mit SCN^- -Ionen der unterschiedliche Energieinhalt bemerkbar.
Bei der Umsetzung mit dem sekundären Carboniumion 12 entsteht das "thermodynamisch kontrollierte Produkt" 19 (Weg 2), mit primärem Carboniumion 10 das "kinetisch kontrollierte Produkt" 20 (Weg 1) (Schema 7).

Schema 7

Weg 2

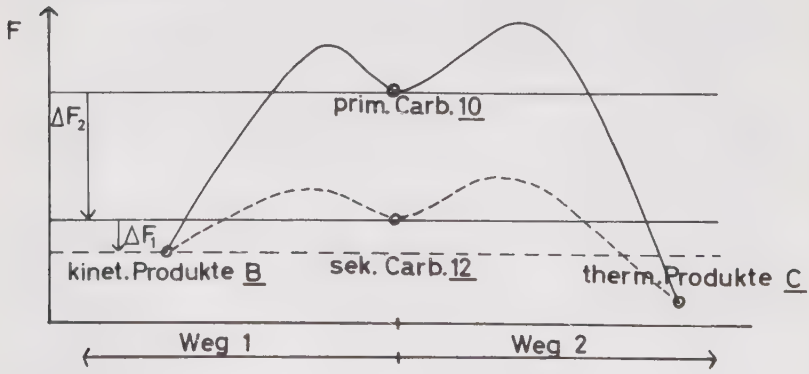


Weg 1



Diese Ergebnisse seien am Energieprofil 1 erläutert.

Energieprofil 1

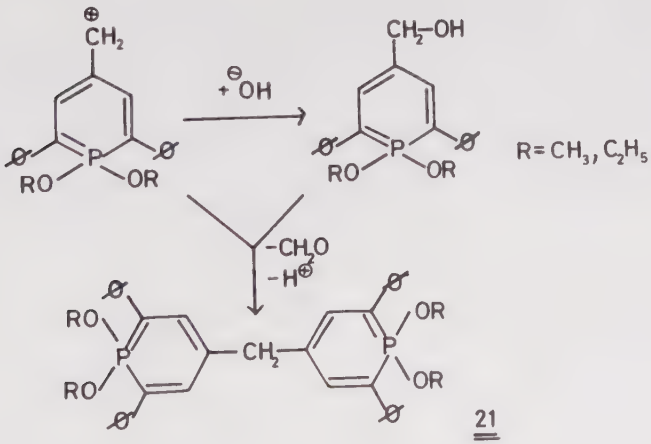


Bei der Umsetzung des energieärmeren sek. Phosphorinyl-(4)-carboniumions 12 mit SCN^- - Ionen, ist ΔF_1 so klein, daß nur das "thermodynamische Produkt C" zugänglich ist (Weg 2), Bei dem energiereicheren primären Carboniumion 10 dagegen ist wegen des höheren Energiegewinns ΔF_2 bei der Reaktion mit SCN^- - Ionen groß genug, so daß die Isolierung der " kinetisch kontrollierten Produkte B" möglich wird.(Weg 1). Wegen der auch beim Anion vorliegenden Ambidenz entstehen 2 Additionsprodukte.

1.4.) Umsetzungen der Phosphorinyl-(4)-carboniumionen 10 und 12 mit ^-OH-Ionen

Während das sekundäre Carboniumion 12 bei der Umsetzung mit dem Nucleophil ^-OH in langsamer Reaktion auch das "thermodynamisch kontrollierte Produkt" 19 liefert (Weg 2), führt die Umsetzung von Hydroxid mit dem primären Carboniumion 10 bzw. 11 zu einer erstaunlichen Reaktion.
Nach der Aufarbeitung wird weder das"thermodynamisch kontrollierte" Produkt 18 noch der " kinetisch kontrollierte" Alkohol erhalten. Der zum Teil sich bildende primäre Alkohol setzt sich rasch unter Abspaltung von Formaldehyd und einem Proton mit noch vorhandenem Carboniumion zu Verbindung 21 bzw. 22 um.

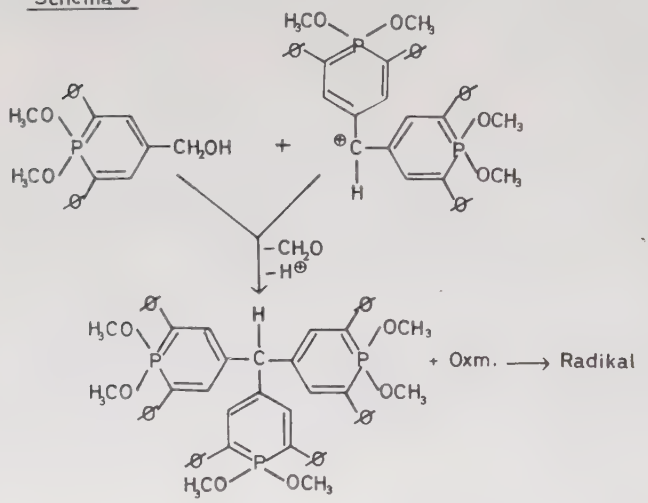
Schema 8



21

Der entstandene Formaldehyd kann in der wässrigen Phase mit Dimedon[44] oder Chromotropsäure[45] nachgewiesen werden. Der Mechanismus dieser Umsetzung ist als elektrophile Substitution am Phosphorinheterocyclus anzusehen. Mit dieser Reaktion scheint ein Weg gefunden zu sein, zu 1.1-disubstituierten Triphosphorinyl-methyl-Radikalen zu gelangen, den Phosphorinanalogen des Gombergschen Radikals[46].

Schema 9



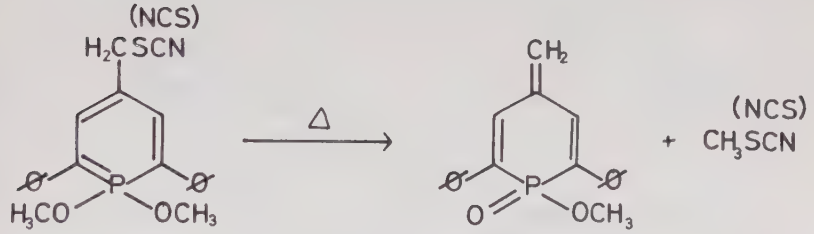
Für die Reaktion nach Schema 9 muß der primäre Alkohol entweder isoliert werden oder doch wenigstens in Lösung vorliegen. Leider haben alle Versuche nicht zum Erfolg geführt. Die Bildung von 21 konnte bisher nicht vermieden werden.

VI. Umsetzungen " der kinetisch kontrollierten Produkte "

1.) Thermolyse der "kinetisch kontrollierten Produkte"

Das Produktgemisch 20 setzt sich in guter Ausbeute thermisch nach Schema 10 um.

Schema 10



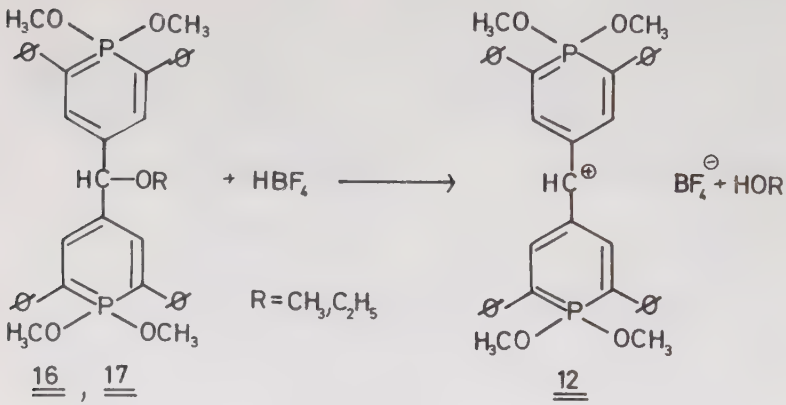
Kin. Pr.(20) therm. Pr.(18)

Nach 2 stündigem Kochen in Acetonitril haben die "kinetisch kontrollierten Produkte" 20 vollständig zum "thermodynamisch kontrollierten Produkt" 18 reagiert .
Der Energiegewinn, der bei der Umsetzung von 10 mit SCN^--Ionen erreicht wird, ist zwar groß genug, daß die Additionsprodukte 20 isoliert werden können, jedoch nicht zu groß, als daß nicht eine thermische Rückspaltung erreicht werden könnte. Dies scheint bei den anderen Additionsprodukten 14, 15, 16 und 17 der Fall zu sein. Bei diesen Verbindungen ist selbst nach 24 stündigem Kochen am Rückfluß in Acetonitril keine Umsetzung zu bemerken.
Diese Ergebnisse lassen sich gut mit den in Kapitel V. dargestellten Befunde vereinbaren (s.S. 34 und 39).

2.) Verhalten der " kinetisch kontrollierten Produkte " gegenüber Säuren

Bei den Nitrilen 14 und 15 und dem Thiocyanat bzw. Isothiocyanat 20 kann keine Reaktion mit 35% iger HBF_4 oder CF_3COOH festgestellt werden.
Die Äther 16 und 17 dagegen werden in Dimethoxyäthan bei Zugabe von 35%-iger HBF_4 gespalten. Das sekundäre Phosphorinyl-(4)-Carboniumsalz 12 kristallisiert wieder aus.

Schema 11



16 , 17 12

3.) Spektroskopische Eigenschaften

3.1) UV-Spektren

Da bei der "kinetisch kontrollierten Reaktion" der heteroaromatische Zustand wiederhergestellt wird, sind alle Verbindungen 14, 15, 16, 17, 20 grün fluoreszierend, ihre UV-Spektren ähneln erwartungsgemäß den Substanzen 5 bzw. 21.

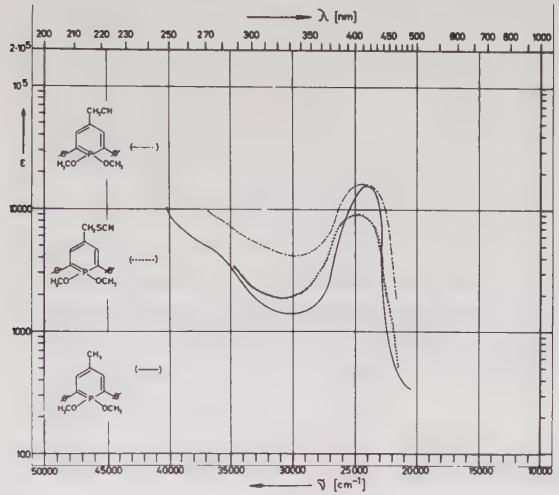


Abb.24: UV-Spektren des 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorins 5, [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methylcyanids 14 und [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-thiocyanats bzw. isothiocyanats 20 in Cyclohexan.

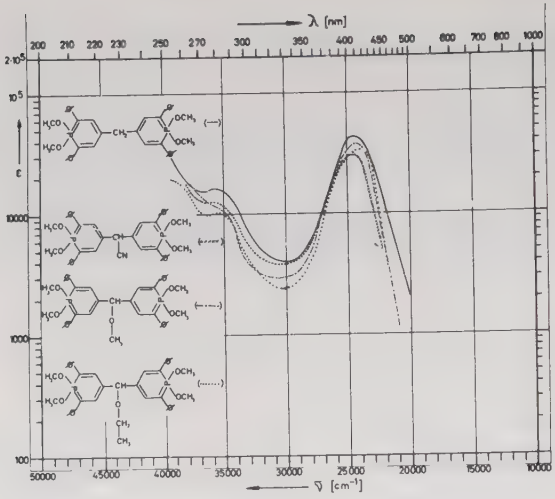


Abb.25: UV-Spektren des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl -(4)]-methans 21, Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-cyanids 15, und Bis - [1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-bzw.-äthyl-äthers 16 bzw. 17 in Cyclohexan

Wenn man die UV-Spektren von Abb. 24 und Abb. 25 vergleicht, (siehe auch Tabelle IV), stellt man eine ungefähr doppelt so große Extinktion der Verbindungen 21, 15, 16 und 17 fest, was in Anbetracht der zwei 1.1-Dimethoxy-phosphorinreste pro Molekül verständlich ist.
Die UV-Spektren der thermodynamisch kontrollierten Produkte 18 und 19 unterscheiden sich von denen der kinetisch kontrollierten Produkte grundlegend. Das Spektrum von 18 zeigt kein ausgeprägtes Maximum. Wegen der Mesomeriemöglichkeiten findet man bei 19 eine langwellige Absorption bei λ_{max} = 479 nm.

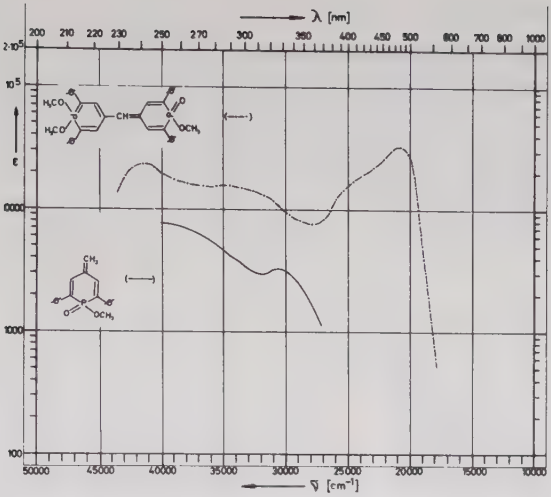


Abb.26: UV-Spektren des 1-Oxo-1-methoxy-2.6-diphenyl-4-methylen-phosphacyclohexadiens-(2.5) 18 und 1-Oxo-1-methoxy-4- [1'.1-dimethoxy-2'-6'-diphenyl-phosphorinyl-(4')]-methylen-2.6-diphenyl-phosphacyclohexadien- (2.5) 19 in CH_2Cl_2

Die einzelnen UV-Daten sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

L.M.	Substanz	λ_{max}/nm		
Cyclohexan	5	416	15600	
	14	407	15900	Abb.24
	20	405	9900	
	21	412	34100	
	22	415	33400	
	15	407	31000	
	16	409	37000	Abb.25
	17	412	34100	
CH_2Cl_2	18	328	3290	
	19	479	31900	Abb.26

3.2.)IR-Spektren in KBr

Die Nitrile 14 und 15 sind durch die C≡N-Valenzschwingung (Lit.Werte [47a]: 2200-2260 cm^{-1} (v)) leicht zu identifizieren. Beim [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] -methyl-cyanid 14 findet man eine scharfe Nitrilbande bei 2240 cm^{-1} (Abb.27).
Das Bis- [1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] -methyl-cyanid 15 zeigt die C≡N-Absorption bei 2220 cm^{-1} (Abb.28).

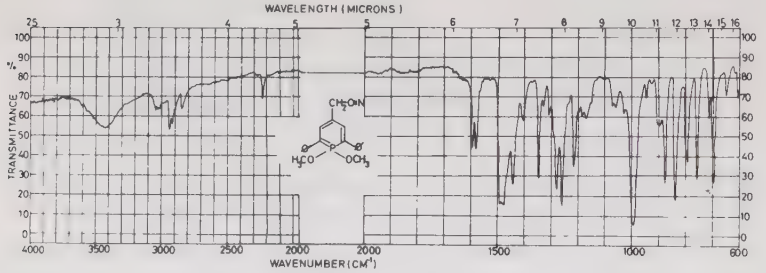


Abb.27: IR-Spektrum des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-cyanids 14 in KBr

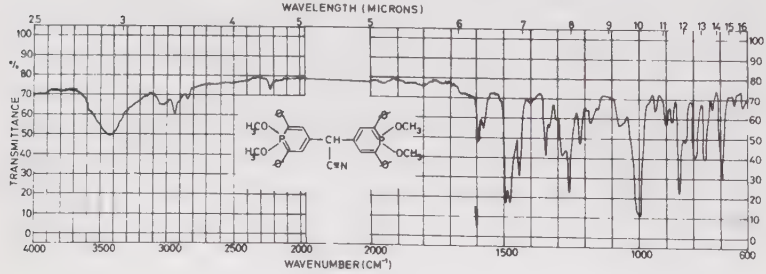


Abb.28: IR-Spektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl -(4)]-methyl-cyanids 15 in KBr

Das Gemisch des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-thiocyanat und - isothiocyanat 20 kann man gut im IR-Spektrum (Abb.29) erkennen. Die scharfe, mittelschwache Bande der R-S-C≡N-Gruppierung findet man bei 2200 cm^{-1} (Lit. Werte [47b]: 2175-2140 cm^{-1} (s)). Die R-N=C=S - Gruppierung dagegen ergibt breitere, doppelt so intensive Bande bei 2120 cm^{-1} (Lit. Werte [47b]: 2140-1990 cm^{-1} (s)).

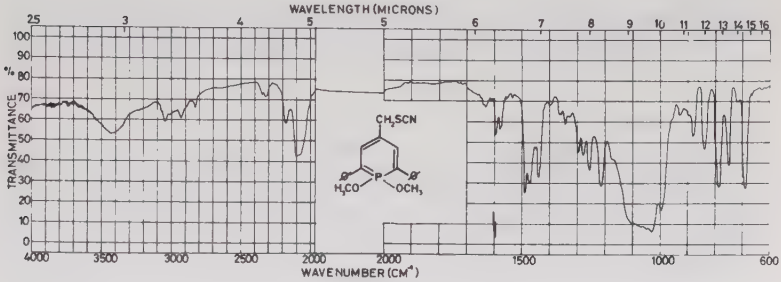


Abb.29: IR-Spektrum des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] -methyl-thiocyanat + -isothiocyanat 20 in KBr

Die IR-Spektren des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methans(21)(Abb.30) und die der beiden Ätherderivate 16 und 17 (Abb.31) und (Abb.32) sind im wesentlichen gleich . Nur 16 und 17 zeigen eine mittelstarke Absorption bei 1070 cm^{-1}, die wohl als C-O-Valenzschwingung (Ätherbande) gedeutet werden kann (Lit.Werte [47c]: 1150-1070 cm^{-1} (s)).

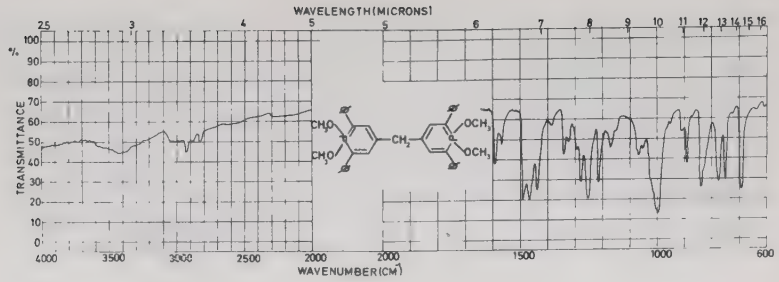


Abb.30: IR-Spektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl - (4)]-methans 21 in KBr

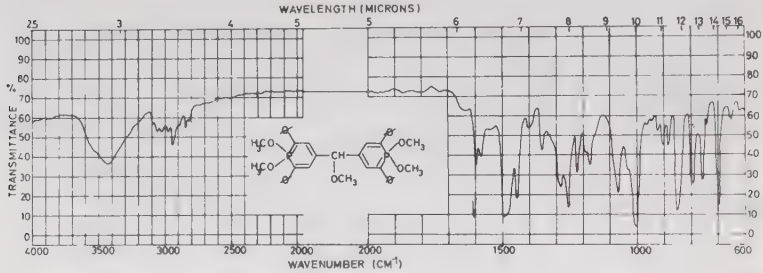


Abb.31: IR-Spektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl -(4)]- methyl = methyl-äthers 16 in KBr

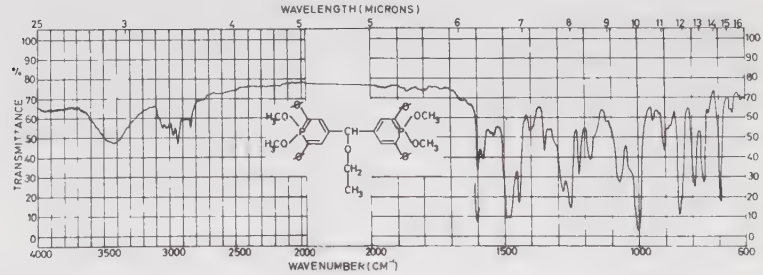


Abb.32: IR-Spektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-äthyl-äthers 17 in KBr

Allen Spektren gemein (Abb. 27 bis Abb. 32) sind fünf intensive Banden im Bereich 1440 bis 1600 cm^{-1}, die schon W.Städe[6] als charakteristisch für das 1.1-Dialkoxy-phosphorinsystem angesehen hat.
Ähnlich wie bei W.Städe[6] sind weiter sieben intensive Banden zwischen 1270-710 cm^{-1}. Die Absorption bei 1270 cm^{-1} ist immer breit und aufgespalten.
Für die P-O-$C_{aliph.}$-Valenzschwingung wird eine sehr intensive, breite Bande bei 1006 cm^{-1} und eine schwache Absorption um 1160 cm^{-1} gefunden. Die Zuordnung erfolgt auf Grund der Literaturwerte [48] von 950-1055 cm^{-1} (s) und 1140-1170 cm^{-1} (w)).

Die IR-Spektren von 18 und 19 beweisen deren 1-Oxo-1-methoxy-Gruppierung (Phosphinsäureester). Sowohl Abb. 33 als auch Abb. 34 zeigt eine breite, intensive Bande bei 1210 cm^{-1}, die der P=O-Valenzschwingung zuzuordnen ist. (Lit.Werte[35]: 1250-1350 cm^{-1} (s) für freie und 1150-1250 (s) für assoziierte P=O-Funktionen).
Die P-O-$C_{aliph.}$-Absorption findet man bei 1025 cm^{-1} (Lit. Werte[48]: OP $(OCH_3)_3$ z.B. 1042 cm^{-1}). Daneben zeigt Abb.34 eine zweite breite und intensive Bande bei 1000 cm^{-1}, die wohl von der $P(-O-CH_3)_2$-Gruppe herrührt (vergl.oben).

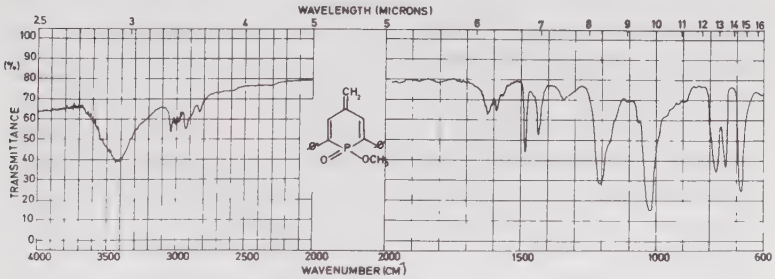


Abb.33: IR-Spektrum des 1-Oxo-1-methoxy-2.6-diphenyl-4-methylen-phosphacyclohexadien-(2.5) 18 in KBr

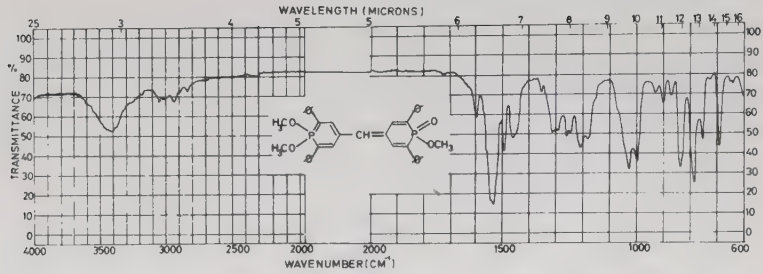


Abb.34: IR-Spektrum des 1-Oxo-1-methoxy-4- [1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4)]- methylen-2.6-diphenyl-phosphacyclohexadien- (2.5) 19 in KBr

3.3.) ^{1}H-NMR-Spektren

Mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie ist eine eindeutige Konstitutionsermittlung der "kinetisch kontrollierten" und der "thermodynamisch kontroliierten" Produkte möglich.

a.) " kinetisch kontrollierte Produkte "

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Cyanide 14 und 15 (Abb.35 und Abb.36) beträgt die Kopplungskonstante der Methoxyprotonen (d) mit dem Phosphor J_{P-H_d} = 13,8 Hz. Die chemischen Verschiebungen dieser Protonen unterscheiden sich nur unwesentlich: 14 δ =2,97 ppm; 15 δ = 3,02 ppm. Bei 14 kann die Kopplung der meta-Protonen (a) mit dem Phosphor bestimmt werden. Die Kopplungskonstante beträgt wie bei allen 1.1-Dialkoxy-phosphorinsystemen J_{P-H_a} =36 Hz, die chemische Verschiebung δ = 7,38 ppm. Bei 11 ist nur ein Signal des Dubletts zu erkennen, das andere wird durch die Phenylprotonen (c) überlagert.
Die CH_2CN-Protonen (b) von 14 liegen bei δ =2,88 ppm, das CHCN-Proton (b) von 15 bei δ = 4,71 ppm.

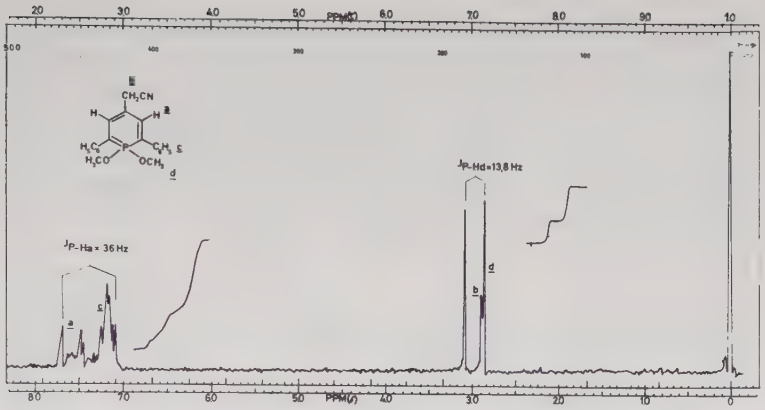


Abb.35: ^{1}H-NMR-Spektrum des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] methyl-cyanids 14 in C_6D_6

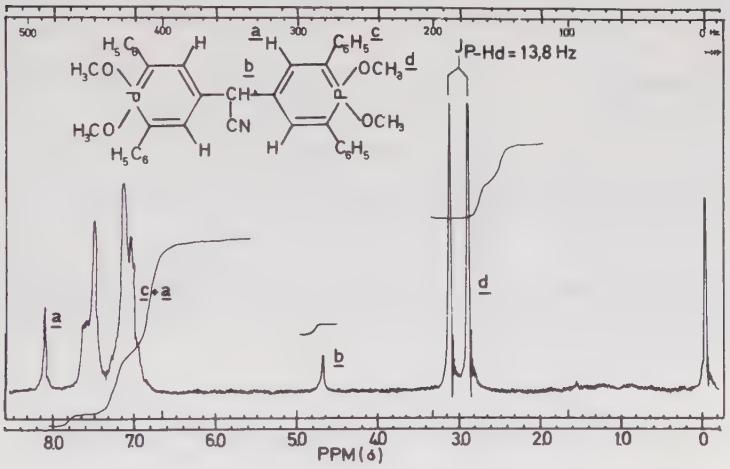


Abb.36: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis- [1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-cyanids 15 in C_6D_6

Beim Methyl- 16 (Abb.37) und auch beim Äthyl-äther 17 (Abb.38) beträgt die Kopplungskonstante der Methoxyprotonen (d) - Phosphorkopplung J_{P-H_d} =13,8Hz. In beiden Abbildungen ist nur ein Peak der meta-Protonen (a)-Kopplung mit dem

Phosphor zu identifizieren, so daß die chemische Verschiebung und Kopplung nicht zu bestimmen ist. Die chemische Verschiebung des CH-Protons (b) ist ungefähr gleich, bei 16 δ = 5,20 ppm, bei 17 δ = 5,26 ppm. Das Singulett der Methyläther-protonen (e) liegt bei δ = 3,49 ppm. Beim Äthyläther 17 findet man die zu erwartende Triplett-Quartett-Aufspaltung mit der Protonenkopplung $J_{H_e-H_f} \approx 7{,}2$ Hz.

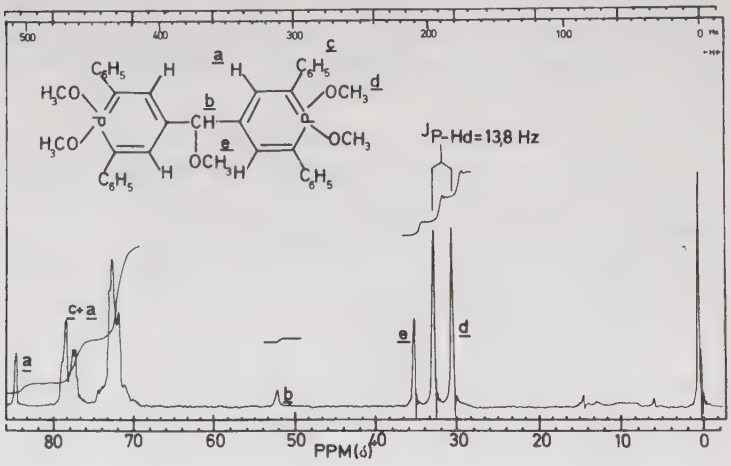


Abb.37: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis- [1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-methyl-äthers 16 in C_6D_6

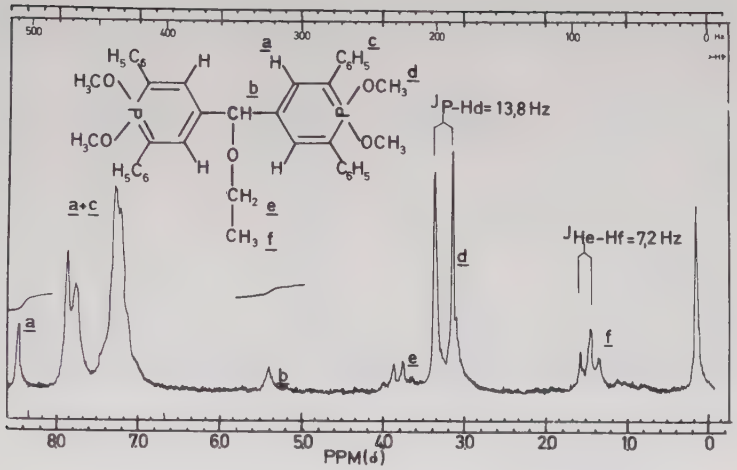


Abb.38: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-äthyl-äthers 17 in C_6D_6

Wie schon das IR-Spektrum (Abb.29) zeigt, sind bei der Umsetzung von 10 mit SCN^- - Ionen 2 Produkte entstanden. Dies wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum weiter gestützt. In Abb. 39 sind 2 Methoxyprotonendubletts zu erkennen. Eines mit der chemischen Verschiebung von δ = 3,23 ppm und einer Kopplungskonstanten von J_{P-H_d} = 12 Hz. Das zweite Dublett mit einer Kopplungskonstanten von J_{P-H_d} =14 Hz liegt bei δ = 3,33 ppm. Unter der einen Hälfte des Dubletts liegt ein Singulett der Methylenprotonen (b), δ = 3,21 ppm. Ein zweites Singulett, welches ebenfalls Methylenprotonen zuzuordnen ist, befindet sich bei δ = 2,48 ppm.

Ebenfalls findet man zwei meta-Protonendubletts 1.) J_{P-H_a} = 34Hz und 2.) J_{P-H_a} = 36 Hz. Sie zeigen eine erstaunlich unterschiedliche chemische Verschiebung 1.) δ = 6,24 ppm 2.) δ = 7,18 ppm

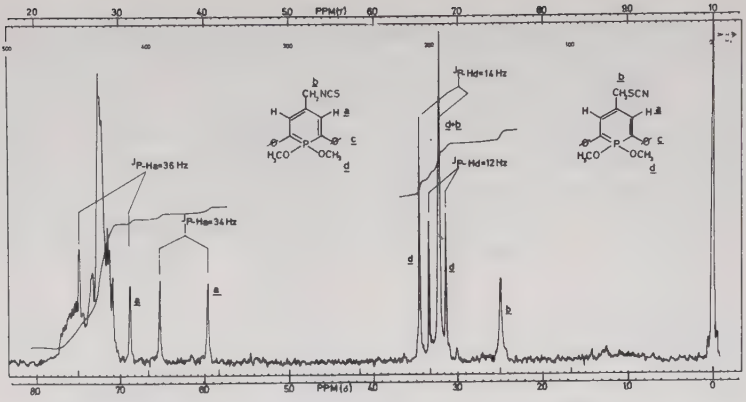


Abb.39: ^{1}H-NMR-Spektrum des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-thiocyanats + -isocyanats 20 in $CDCl_3$

b.) " thermodynamisch kontrollierte Produkte "

Beim thermodynamisch kontrollierten Produkt 18 beträgt bei einer chemischen Verschiebung von δ = 3,11 ppm die Phosphor-Methoxyprotonenkopplungskonstante J_{P-H_d} = 11,8Hz

Die olefinischen CH_2-Protonen (b) liegen bei δ = 5,15 ppm und sind durch den Phosphor zu einem Dublett von J_{P-H_b}=2 Hz aufgespalten. Für die meta-Protonen (a) findet man das Dublett mit der Kopplungskonstanten J_{P-H_a} = 32,5 Hz bei δ = 6,71 ppm.

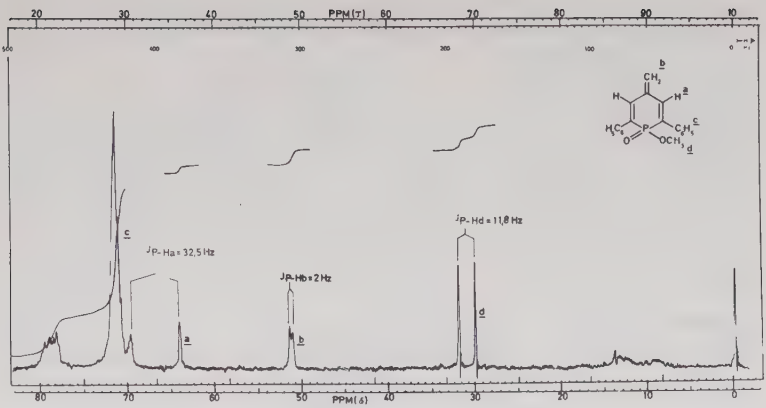


Abb.40: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Oxo-1-methoxy-2.6-diphenyl-4-methylen-phosphacylohexadien-(2.5) 18 in C_6D_6

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 19 (Abb.41) zeigt zwei Methoxyprotonendubletts (e) und (d) im Intensitätsverhältnis 2:1 bei δ = 3,32 ppm und δ = 2,98 ppm mit den Phosphor-Methoxyprotonenkopplungen J_{P-H_e} = 11,5 Hz und J_{P-H_d} = 13,5 Hz. Für das CH-Proton (b) mit einem breiten Signal wird eine chemische Verschiebung von δ = 6,81 ppm bestimmt. Das meta-Protonendublett (a) liegt bei δ = 7,96 ppm und hat eine Kopplungskonstante von J_{P-H_a} = 37,8 Hz.

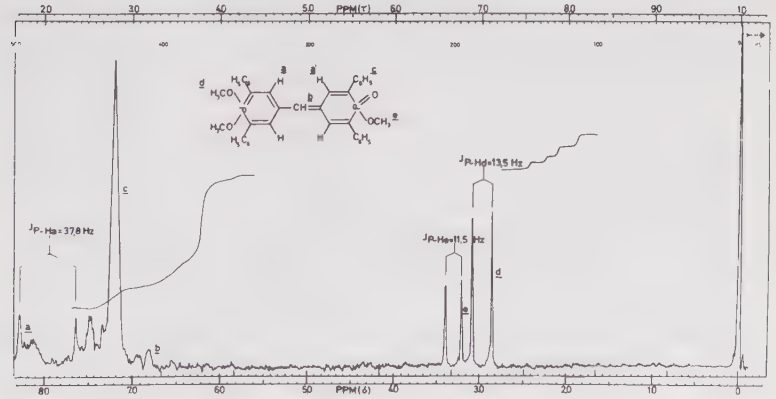


Abb.41: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-Oxo-1-methoxy-4-[1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methylen -2.6-diphenyl-phosphacyclohexadien-(2.5) 19 in C_6D_6

c.) Bis-[1.1-dialkoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 21 und 22

Die Struktur der bei der Umsetzung von 10 und 11 mit $^-$OH-Ionen entstandenen unerwarteten Verbindungen läßt sich mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie aufklären. In Abb. 42 findet man ein Phosphor-Methoxyprotonendublett mit der Kopplungskonstanten J_{P-H_d} = 14 Hz bei δ = 3,12 ppm. Ein meta-Protonendublett J_{P-H_a} = 37 Hz ist bei δ = 7,78 ppm zu erkennen. Im Bereich aromatischer CH_2-Protonen[49] zeigt Abb. 42 eine etwas verbreiterte Absorption bei δ = 3,9 ppm, so daß die Struktur 21 angenommen werden kann. Auch Abb. 43 stützt die Seite 39 formulierte Reaktion. Man findet auch hier für die Äthoxyprotonen die Triplettaufspaltung mit der Kopplungskonstanten $J_{H_d-H_e}$ = 7,2 Hz. In dem bei δ = 3,6ppm liegenden doppelten Quartett ist neben der Protonenkopplung $J_{H_e-H_d}$ = 7,2 Hz die Kopplung J_{P-H_d} = 9 Hz zu bestimmen. Die CH_2-Protonen (b) sind neben dieser Aufspaltung bei δ = 3,95 ppm. Die Kopplung der meta-Protonen (a) mit dem Phosphor beträgt hier J_{P-H_a} = 36 Hz.

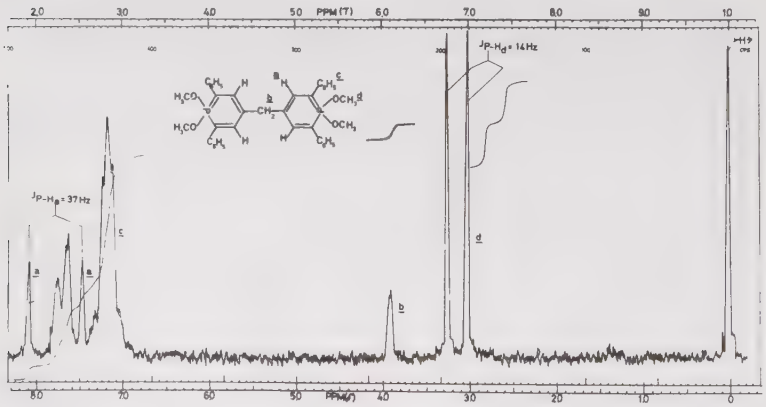


Abb.42: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methans 21 in C_6D_6

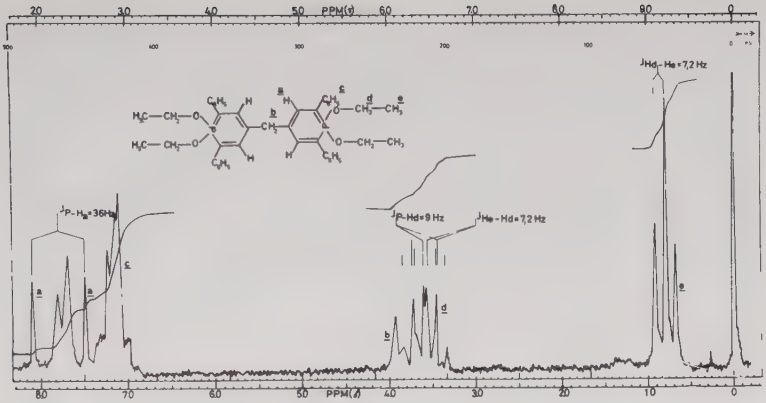


Abb.43: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis- [1.1-diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] -methans $\underline{\underline{22}}$ in C_6D_6

3.4.)Massenspektren

a.) " kinetisch kontrollierte Produkte "

Auch die Massenspektren tragen zur Strukturaufklärung sowohl der " kinetisch kontrollierten" wie auch der "thermodynamisch kontrollierten Produkte " und der Umsetzungsprodukte mit $^-$OH- Ionen bei.
Für das [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methylcyanid $\underline{\underline{14}}$ findet man erwartungsgemäß einen Molekülionenpeak bei m/e = 349. Das erste Bruchstück tritt mit einer Massendifferenz von 15 (CH_3-Gruppe) bei m/e = 334 auf. Durch Abspalten einer OCH_3-Gruppe (-31) entsteht das Bruchstück m/e = 303. Dieses Fragment verliert eine PO-Gruppe (-47) und es erscheint m/e = 256. Jetzt spaltet die CN-Gruppe (-26) ab und m/e = 230 entsteht.
Daneben ist aber noch eine zweite Zerfallsreihe zu erkennen. Das bei m/e = 323 auftretende Bruchstück ist nur durch Abspalten der CN-Gruppe (-26) aus dem Molekülionenpeak (m/e = 349) zu erklären. Das entstehende Kation ist das durch $^-$H-Abstraktion synthetisierte und zeigt erwartungsgemäß den gleichen Zerfall (vgl. Abb. 21).

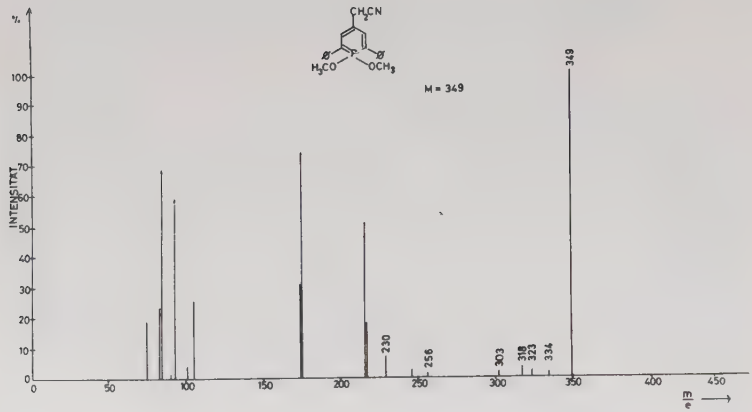


Abb.44: Massenspektrum des [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-cyanids 14

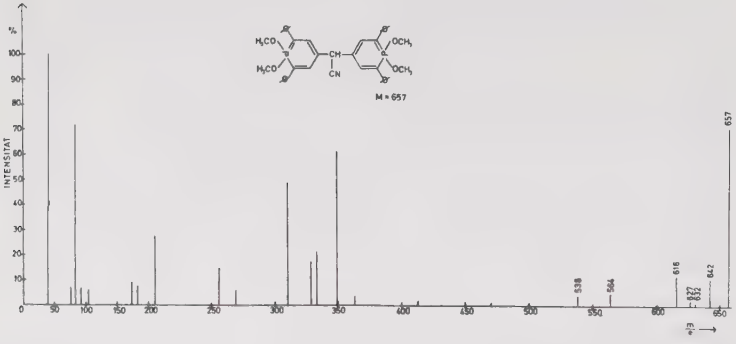


Abb.45: Massenspektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-cyanids 15

Das Massenspektrum des Bis-(1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl -cyanids 15 zeigt einen ähnlichen Zerfall wie das Cyanid 14. Aus dem ebenfalls sehr intensiv auftretenden Molekülionenpeak m/e = 657 wird eine CH_3-Gruppe (-15) abgespalten und das Bruchstück m/e = 642 erscheint; das nächste Fragment, wiederum mit einer Massendifferenz von

15 (CH_3-Gruppe) tritt bei m/e = 627 auf.
Daneben wird aber auch bei 15 als erstes die CN-Gruppe (-26) fragmentiert, und das Bruchstück m/e = 631 entsteht. Im zweiten Zerfallsschritt ist wie bei 14 der Verlust einer CH_3-Gruppe (-15) zu beobachten, so,daß als Bruchstück das thermodynamische Produkt 19 m/e = 616 auftritt.
Der Peak m/e = 538 läßt sich durch Abspalten einer $POOCH_3$-Gruppe (-78) aus dem thermodynamischen Produkt erklären.

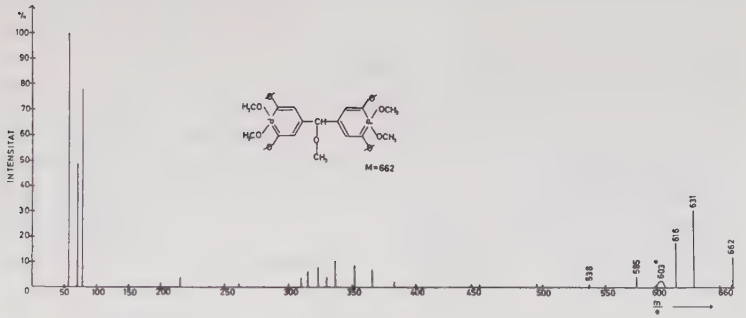


Abb.46: Massenspektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-methyl-äthers 16

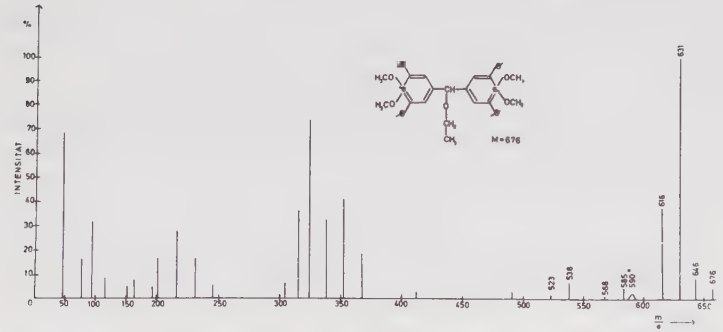


Abb.47: Massenspektrum des Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]- methyl-äthyl-äthers 17

Beim Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]
-methyl-methyl-äther 16 und -äthyl-äther 17 sind die Molekülionenpeaks (m/e = 662 bzw. m/e = 676) nicht sehr intensiv. Das Bruchstück bei m/e = 631 aber erscheint sowohl beim Methyl-äther (16 (Abb. 45) wie auch beim Äthyl-äther 17 (Abb.46) als starker Peak. Daraus kann geschlossen werden , daß die Abspaltung einer Methoxy-(-31) bzw. einer Äthoxy (-45)-Gruppe viel leichter erfolgt, als die Fragmentierung der Nitrilgruppe (vgl. Abb.44). In Abb. 45 und Abb. 46 findet man einen metastabilen Peak bei m/e = 603 bzw. m/e = 590, die zeigen, daß m/e = 631 direkt aus den Molekülionenpeaks m/e = 662 bzw. m/e = 676 entstanden ist.
Der Peak des thermodynamischen Produktes bei m/e =616 ist bei beiden Spektren stark ausgeprägt.
Die zweite Zerfallsreihe dagegen tritt bei den Äthern in den Hintergrund. In Abb. 45 ist sie überhaupt nicht zu erkennen, in Abb. 46 findet man mit geringer Intensität eine CH_3-Abspaltung (-15) als ersten Schritt, so daß Fragment m/e = 661 entsteht. Durch Verlust einer weiteren CH_3-Gruppe tritt m/e = 646 auf. Abstraktion einer $POOCH_3$-Gruppe (-78)führt zu Bruchstück m/e = 568, welches OC_2H_5 (-45) fragmentiert, so daß m/e = 523 gebildet wird.

b.) "thermodynamisch kontrollierte Produkte"

Im Massenspektrum des 1-Oxo-1-methoxy-2.6-diphenyl-4-methylen-phosphacyclohexadien-(2.5) 18 ist der Molekülionenpeak m/e = 308 sehr groß. Verlust einer Methylgruppe (-15) führt zu m/e = 293 mit nur geringer Intensität. Das Signal bei m/e = 277 ist unter Abspaltung einer OCH_3-Gruppe (-31) aus dem Molekülion entstanden. Fragmentierung von PO (-47) führt zu m/e = 230.

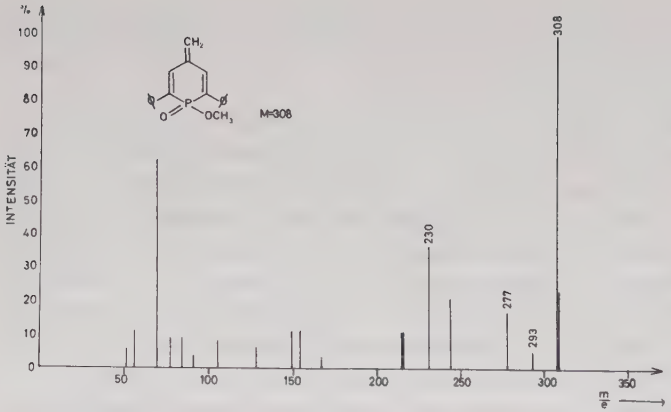


Abb.48: Massenspektrum des 1-Oxo-1-methoxy-2.6-diphenyl-4-methylen-phosphacyclohexadien-(2.5) 18

Das Molekulargewicht M = 616 ist aus dem Massenspektrum (Abb.48) abzulesen. Das Bruchstück m/e = 601 entspricht der Abspaltung einer CH_3-Gruppe (-15). Abstraktion von $POOCH_3$ führt zu m/e = 523. Daneben zerfällt das Molekülion auch direkt unter $POOCH_3$ - Abspaltung zu m/e = 538.

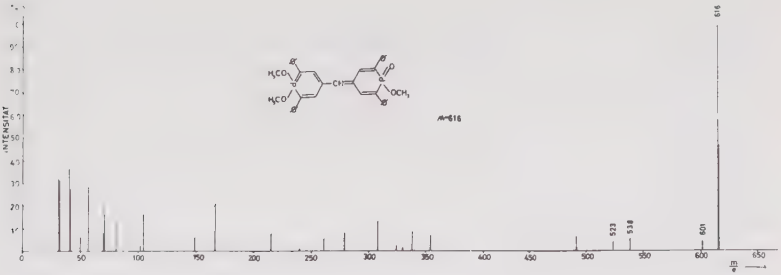


Abb.49:Massenspektrum des 1-Oxo-1-methoxy-4-[1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4')]-methylen -2.6-diphenyl-phosphacyclohexadien-(2.5) 19

c.) Bis-[1.1-dialkoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methane 21 und 22

Vom Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 21 kann massenspektroskopisch kein Molekulargewicht ermittelt werden. Der Peak mit der höchsten Masseneinheit ist bei m/e = 323, das Molekülion des primären Kations (vgl. Abb. 17). Eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung mit dem Mechrolab Dampfdruck-Osmometer (Lösungsmittel: Benzol, Eichsubstanz: Azobenzol) hat ein mittleres Molekulargewicht von 626 ergeben (Theoret. Wert: 632). Dagegen wird von Bis-[1.1-diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 22 ein sehr intensiver Molekülionenpeak bei m/e = 688 erhalten (Abb.50). Das erste Bruchstück mit einer Massendifferenz von 28 tritt bei m/e = 660, das nächste wiederum mit der Differenz von 28 bei m/e = 632 auf (Mc.Lafferty-Umlagerung[50,51]).
Diese Zerfallsreaktion wird durch den metastabilen Peak bei m/e = 630 belegt.

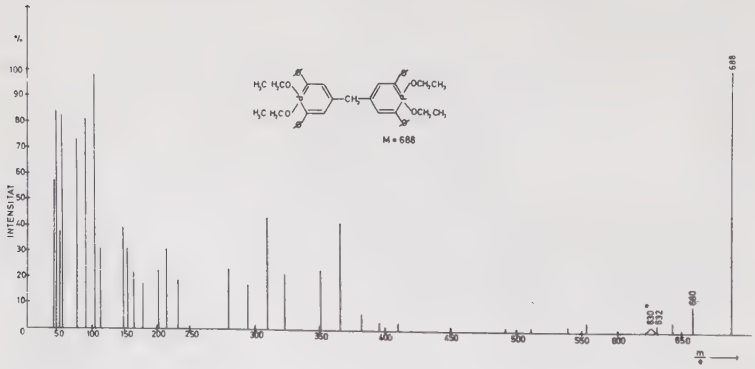


Abb.50: Massenspektrum des Bis-[1.1-diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methans 22

VII. Zusammenfassung

1.) In dieser Arbeit gelang nach der von W.Städe ausgearbeiteten Methode die Oxidation von
2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 1
4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 2 und
2.6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorin 3
mit Blei-IV-benzoat zu beständigen Radikal-Kationen.
Beim 2.6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorin-Radikal-Kation konnten die Kopplungen sämtlicher Protonen und die des Phosphors eindeutig zugeordnet werden.

2.) Die Reaktion zur Synthese von 1.1-Dialkoxy-triphenyl-phosphorinen konnte auf Methyl-substituierte Phosphorine übertragen werden.

3.) Die Reaktivität von Methylgruppen am 1.1-heterosubstituierten Phosphorinsystem wurde untersucht. Eine Protonenabspaltung analog dem Pyridinsystem gelang nicht. Dagegen konnte bei 1.1-Dialkoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorinen, und Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] - methan mit Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat H^--Ionen abgespalten werden. Die entstehenden 1.1-heterosubstituierten Phosphorinyl-(4)-carbonium-tetrafluoroborate erwiesen sich als stabil.

4.) Weiter wurden die Reaktionen dieser mesomeriestabilisierten Kationen mit Nucleophilen untersucht.Sie zeigten ambidentes Verhalten. Mit den starken Nucleophilen H^--, CN^- und beim sekundären Phosphorinyl-(4)-carbonium-salz 12 auch mit ^-OR-Ionen entstanden die Additionsprodukte.
Mit den stärkeren Nucleofugen wie Cl^- -, Br^-- und J^--Ionen reagierten sowohl das primäre 10 als auch das sekundäre Phosphorinyl-(4)-carbonium-ion 12 zu Abstraktionsprodukten, 18 bzw. 19 . Als äußerst interessantes Nucleophil erwies sich das SCN^- - Ion. Während bei der Umsetzung des primären Phosphorinyl-(4)-carbonium-ions mit SCN^--Ionen das Additionsprodukt entstand, wurde bei der Umsetzung des sekundären Phosphorinyl-(4)-carbonium-ions mit SCN^--Ion das Abstraktionsprodukt erhalten.

Außerdem ließ sich das Thiocyanat bzw. Isothiocyanat **20** durch Thermolyse in das "thermodynamisch kontrollierte Produkt" überführen. Bei den synthetisierten Cyaniden und Äthern trat diese Reaktion nicht ein.
Die Äther **16** und **17** reagierten schon bei Zimmertemperatur mit 35% iger wässriger HBF_4. Das Carbonium-ion **12** kristallisierte wieder aus der Lösung aus. Die Cyanide **14** und **15** und das Thiocyanat bzw. Isothiocyanat **20** waren gegen Säure beständig.
Eine überraschende Reaktion trat bei der Umsetzung der primären Kationen **10** und **11** mit $^-$OH-Ionen ein. Der in der Lösung gebildete Alkohol setzte sich in quantitativer Reaktion mit noch vorhandenem Carbonium-ion unter Formaldehyd- und Protonenabspaltung zu den Bis-[1.1-dialkoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methanen **21** und **22** um. Sekundäres Phosphorinyl-(4)-carboniumsalz **12** dagegen reagierte mit $^-$OH-Ionen zum "thermodynamisch kontrollierten Produkt" **19**.
Alle Verbindungen wurden spektroskopisch untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.
Die Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Göttingen und Prof. Dr.H.Klamberg, Marburg, ausgeführt.
Die verschiedenen Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR: Varian S 60 A
Tetramethylsilan (TMS) wurde als innerer Standart mit δ = 0 ppm verwendet.

IR : Beckmann IR-8 und Perkin-Elmer 521

UV : Cary 14 und Beckmann DK 2

ESR : Varian V 4501 / A

Massenspektren: Atlas CH4

1.) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Methyl-substituierten Phosphorinen

In einer $\frac{1}{2}$ l Druckbirne, die vorher gut mit Stickstoff reinst gespült wird, werden 18,9 mMol des entsprechenden Methyl-substituierten Pyrylium- BF_4^- - Salzes und 49,2 mMol (18g) Phosphoniumjodid zusammengegeben. Dann werden 140 ml n-Butanol abs.[+] hinzugefügt. Der Stickstoffeinleitungsschlauch wird aus dem Kolben herausgezogen und die Birne schnell mit einem Gummistopfen verschlossen. Danach wird die Stahlkappe aufgeschraubt, mit einem Magnetrührer gerührt und im Ölbad auf 130-140°C erhitzt.[++]
Nach 24stündiger Reaktionsdauer läßt man den Kolben erkalten, entfernt vorsichtig (Überdruck !!) Stahlkappe und Stopfen und leitet unter Rühren ca. 1/2 Stunde lang Stickstoff durch die Reaktionslösung, um überschüssiges Phosphin zu entfernen.
Man überführt die Lösung in einen Kolben und destilliert das Lösungsmittel am Rotavapor ab. Das rotbraune Öl wird in Benzol aufgenommen und schwerlösliches Produkt abfiltriert. Die benzolische Lösung wird im Scheidetrichter so oft mit Wasser gewaschen, bis keine Säure mehr nachgewiesen werden kann. Man trocknet über $CaCl_2$ und engt erneut ein. Das zurückbleibende braune Öl wird in siedendem Methanol aufgenommen. Beim Erkalten fällt das Phosphorin aus.

[+]Absolutieren mit fein verriebenem CaH_2, 2 Stdn. refluxieren und destillieren

[++]aus Sicherheitsgründen Schutzscheibe verwenden!!

2.) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Methyl-substituierten Phosphorin-Radikal-Kationen

In einem ESR-Röhrchen werden $3 \cdot 10^{-2}$ mMol Phosphorin mit 1ml radikalfreiem, trockenen Benzol vorsichtig überschichtet. Das Benzol wird durch mehrstündiges Refluxieren mit 2.4.6-Triphenylphenoxyl und anschließender Destillation radikalfrei gemacht. $4,34 \cdot 10^{-2}$ mMol (30mg) Blei-IV-benzoat werden in einem Aluminiumschiffchen soweit in das ESR-Röhrchen geschoben, daß man gut abschmelzen kann. Die Probe wird in flüssigem Stickstoff eingefroren.
Dann wird das ESR-Röhrchen evakuiert. Nach Schließen der Verbindung zur Ölpumpe wird vorsichtig aufgetaut.
Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis beim Auftauen der Probe keine Gasbläschen mehr beobachtet werden.
Der Sauerstoff ist auf diese Weise weitgehend entfernt, so daß ESR-Feinstruktur gemessen werden kann.
Dann friert man die Probe nochmals ein, legt Vakuum an und schmilzt das ESR-Röhrchen ab. Nach dem Herunterklopfen von Blei-IV-benzoat wird in der Zone direkt über dem noch nicht gelösten Phosphorin gemessen.

3.) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1.1-Dialkoxy- und 1.1-Diphenoxy-diphenylphosphorinen mit einer Methyl-gruppe in 2- bzw. 4-Stellung

6 mMol Phosphorin werden in 50 ml Benzol abs. und einem Überschuß des entsprechenden Alkohols gelöst. Nach Zugabe von 6 mMol Quecksilber-II-acetat wird 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Abgeschiedenes Quecksilber wird abfiltriert und nach Abdestillieren der Lösungsmittel wird über Kieselgel der Aktivitätsstufe V in Benzol mit einer Säule chromatographiert. Man erhält gelbgrün fluoreszierende Kristalle, die aus Methanol/Äthanol umkristallisiert werden können.

3.1.) 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4

1,65 g (6,3 mMol) 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin
2 g (6,3 mMol) Hg-II-acetat
50 ml Benzol abs.
50 ml Methanol abs.

Fp.: 104°C — Ausbeute : 1,6 g (79% d.Th.)

$C_{20}H_{21}O_2P$ 324 — Ber.: C 74,2 % H 6,48%
Gef.: C 73,62% H 6,59%

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (d) 2,18 ppm (3H,CH) J_{P-H}=12,5 Hz;
(m) 7,1-7,6 ppm (11H,10 arom.H,1 meta H)
(d) 3,6 ppm (6H,POCH) J_{P-H}= 13,5 Hz

UV-Spektrum (C_6H_{12}): 392 nm $10{,}6 \cdot 10^3$

3.2.) 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 5

1,65 g (6,3 mMol) 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 5
2 g (6,3 mMol) Hg-II-acetat
50 ml Benzol abs.
50 ml Methanol abs.

Fp.: 141-142°C — Ausbeute: 1,3 g (62% d.Th.)

$C_{20}H_{21}O_2P$ 324 — Ber.: C 74,2% H 6,48%
Gef.: C 73,9% H 6,45%

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$): (s) 2,18 ppm (3H,CH) (m) 7,3-7,8 ppm (12H,10 arom.,2 meta H); (d)3,24ppm (6H,POCH) J_{P-H}=11,5 Hz.

UV-Spektrum (C_6H_{12}): 416 nm $15{,}9 \cdot 10^3$

3.3.) 1.1-Diäthoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 6

0,9 g (3,4 mMol) 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin
1,1 g (3,4 mMol) Hg-II-acetat
20 ml Benzol abs.
30 ml Äthanol abs,

Fp.: 95-96°C — Ausbeute: 0,5 g (42% d.Th.)

$C_{22}H_{25}O_2P$ 352 — Ber.: C 75,1 % H 7,12%
Gef.: C 75,25% H 7,16%

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6): (s) 2,28 ppm (3H,CH) (m)7,0-8,0 ppm (12H, 10 arom H, 2 meta H); 3,5 ppm (4H,POCH) J_{P-H}=9Hz, J_{H-H}=7,2 Hz, (t) 0,8 ppm (6H,POCCH) J_{H-H}=7,2 Hz.

UV-Spektrum (C_6H_{12}): 420 nm, $22,3 \cdot 10^3$

3.4.) 1.1-Diphenoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 7

0,5 g (1,9 mMol) 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin
0,78g (1,9 mMol) Hg-II-acetat
3 g Phenol
50 ml Benzol abs.

Fp. 95-96°C — Ausbeute: 2,75 mg (32% d.Th.)

$C_{30}H_{25}O_2P$ 448 — Ber.: C 80,30% H 5,57%
Gef.: C 79,69% H 5,67%

UV-Spektrum (C_6H_{12}) : 386 nm, $9,6 \cdot 10^3$

3.5.) 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8

1,65 g (6,3 mMol) 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin
2 g (6,3 mMol) Hg-II-acetat
9 g Phenol
50 ml Benzol abs.

Fp. 175° C — Ausbeute: 1,89 g (67% d.Th.)

$C_{30}H_{25}O_2P$ 448 Ber.: C 80,30% H 5,57%
Gef.: C 79,36% H 5,59%

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6):(s) 2,05 ppm (3H,CH),(m) 7,2-7,8 ppm (12H, 10 arom.H, 2 meta H) (m) 6,6-7,0 ppm (10 H,1o arom. H)

UV-Spektrum (C_6H_{12}): 410 nm, 18,3·10^3

4.) Darstellung von 1.1-Bis-dimethylamino-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 9

In eine Stickstoff gesättigte Lösung von 50 ml gereinigtem+ Acetonitril, 20 ml Benzol abs. und 15 ml trochenem Dimethylamin gibt man unter Eiskühlung und starkem Rühren ein Gemisch von 0,6 g (2,3 mMol) 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin und 0,7 g (2,3 mMol) Hg-II-acetat in kleinen Portionen in der Zeit von 30 Minuten zu.
Nach 10 Stunden wird das abgeschiedene Quecksilber abfiltriert die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel der Akt. Stufe V in Benzol über die Säule chromatographiert. Die gelbgrünen, in Lösung stark fluoreszierenden Kristalle werden aus Methanol/Äthanol umkristallisiert.

Fp. 122-123°C Ausbeute: 390 mg (49% d.Th.)

$C_{22}H_{27}N_2P$ 350

5.) Versuche zur Abspaltung von Protonen und Analogreaktionen zu Picolinen an Methyl-substituierten 1.1-Dimethoxy- bzw. 1.1-Diphenoxy-diphenyl-phosphorinen

5.1.)Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit Li-phenyl und Benzaldehyd

Zur Herstellung von Lithiumphenyl werden 26 mg (3,7 mMol) fein gehämmertes Lithium unter Stickstoff in 4 ml Äther abs. aufgeschlämmt und 290 mg (1,85 mMol) trockenem Brombenzol, in 3 ml Äther abs. gelöst, langsam hinzugetropft.

+ Reinigung erfolgt durch Filtration über Säule, die mit Al_2O_3-sauer und Al_2O_3-basisch gefüllt ist.

Danach wird 0,6 g (1,85 mMol) 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin zur ätherischen Lithiumphenyllösung gegeben und 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich hellrot. Dann wird 196 mg (1,85 mMol) frisch destillierter Benzaldehyd zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wird aufgearbeitet.
Man gibt 40 ml Benzol hinzu und wäscht die organische Phase 3 mal mit Wasser.
Durch Abziehen der Lösungsmittel erhält man das Ausgangsprodukt zurück.

5.2.) Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit K-tert.-butylat in Toluol und Benzaldehyd

In 0,6 g (1,85 mMol) 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin, gelöst in 10 ml Toluol abs., werden 238 mg (1,85 mMol) K-tert.-butylat gegeben und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Die grün fluoreszierende Lösung ändert seine Farbe nicht. Dann kühlt man ab und tropft frisch destillierten Benzaldehyd im kleinen Überschuß dazu. Da nach 4 Stunden bei Zimmertemperatur keine Reaktion festzustellen ist, wird 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Aufarbeiten wie bei 5.;. wird nur Ausgangsprodukt isoliert.

5.3.) Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit $NaNH_2$ in Toluol und Benzaldehyd

0,6 g (1,85 mMol) 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin werden in 10 ml Toluol abs. gelöst und $NaNH_2$ im Überschuß hinzugefügt. Nach 3 stündigem Kochen am Rückfluß, bei der sich die Reaktionslösung rotbraun färbt, wird frisch destillierter Benzaldehyd im Überschuß zugetropft und weitere 12 Stunden refluxiert. Aber auch bei diesem Versuch wird nur Ausgangsprodukt zurück erhalten.

5.4.) Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit K-tert.-butylat in DMSO und Benzaldehyd

Man löst 0,3 (0,93 mMol) 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin in 10 ml absolutem+ DMSO und gibt 119 mg (0,93mMol) K-tert.-butylat dazu. Die Lösung wird nach dem Erhitzen auf 90 - 100°C tief grün fluoreszierend. Beim Hinzufügen von Benzaldehyd oder von 2n Essigsäure verschwindet die grüne Fluoreszenz sofort. Die Reaktionslösung wird in Benzol aufgenommen und die organische Phase mehrere Male mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ und Einengen chromatographiert man auf der aktivierten (1Std.) präparativen Dünnschichtplatte in Benzol/Essigester 5:1 und erhält ein weißes Produkt vom

Fp. 201 - 205°C Ausbeute: 150mg (52% d.Th.)

5.5.) Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit DMSO-Base in DMSO

0,27 mg ($8{,}3 \cdot 10^{-2}$mMol) 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin werden in einem geeichten Meßkölbchen in 10 ml DMSO abs. gelöst, ein Teil in eine 1 cm Küvette gefüllt und zunächst das UV-Spektrum der Ausgangssubstanz gemessen. Danach werden mehrere Tropfen 20%ige n-Butyllithiumlösung dazugegeben und die Küvette umgeschüttelt. Es tritt schon bei Zimmertemperatur die gleiche intensive Fluoreszens auf wie bei 5.4. Dann wird erneut das UV-Spektrum zwischen 500 und 400 nm aufgenommen.
Beim Ansäuern mit 2n Essigsäure verschwindet die Fluoreszens sofort.

5.6.) Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 5 mit DMSO-Base in DMSO

Arbeitsvorschrift wie 5.5

Einwaage : 0,19 mg ($5{,}9 \cdot 10^{-2}$mMol) 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin
(10 ml Meßkölbchen)

Bei der Zugabe von n-Butyllithium wird die Reaktionslösung orange fluoreszierend.

+Trocknen mit fein verriebenem CaH_2, 2 Stunden rückflussen und destillieren.

5.7.) Umsetzung von 1.1-Diphenoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 7 mit DMSO-Base in DMSO

Arbeitsvorschrift: wie bei 5.5.

Einwaage: 0,55 mg ($4{,}2 \cdot 10^{-2}$ mMol) 1.1-Diphenoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin
(25 ml Meßkölbchen)

Mit n-Butyllithium keine Reaktion

5.8.) Umsetzung von 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 mit DMSO-Base in DMSO

Arbeitsvorschrift wie 5.5.

Einwaage: 0,5 mg ($4{,}5 \cdot 10^{-2}$ mMol) 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin
(25 ml Meßkölbchen)

Bei Zugabe von n-Butyllithium keine Reaktion

5.9.) Umsetzung von 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 mit $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak und CH_3Br

300 mg (0,67 mMol) 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin werden in 10 ml flüssigem Ammoniak, der mit Methanol/Trockeneis gekühlt wird, gegeben und $NaNH_2$ im Überschuß hinzugefügt. Dann leitet man Methylbromid langsam unter Rühren 3 Stunden lang ein.
Nach der Aufarbeitung wie bei 5.1. wird das Ausgangsprodukt nahezu quantitativ zurückgewonnen.

6.) Säurekatalysierte Kondensationsversuche

6.1.) Umsetzung von 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 1 mit o-Nitrobenzaldehyd in Acetanhydrid/Eisessig

0,6 g (2,3 mMol) 2-Methyl-4.6-diphenyl-phosphorin werden in 7 ml Eisessig und 7 ml Acetanhydrid gelöst und mit 0,35 g (2,3 mMol) o-Nitrobenzaldehyd zum Sieden erhitzt. Nach 5 Stunden ist auf der Dünnschichtplatte kein Ausgangsprodukt

mehr zu erkennen. Es sind mehrere Substanzen in etwa gleichen Ausbeuten entstanden, so daß sich eine Aufarbeitung nicht lohnt.

6.2.) Umsetzung von 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 2 mit 2.4-Dinitro-benzaldehyd in Acetanhydrid/Eisessig

100 mg (0,38 mMol) 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin werden in 5 ml Acetanhydrid abs. und 5 ml Eisessig abs. mit 100 mg (0,69 mMol) Chloral 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann ist kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen. Es entstehen mehrere stark polare Substanzen, deshalb wird nicht aufgearbeitet.

6.3.) Umsetzung von 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin 4 mit Benzaldehyd in Acetonhydrid/Eisessig

0,6 g (1,85 mMol) 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin und 198 mg (1,85 mMol) frisch destillierter Benzaldehyd werden in 15 ml Acetanhydrid und 15 ml Eisessig 7 Stunden lang am Rückfluß gekocht.
Auch bei dieser Reaktion kann kein Kondensationsprodukt nachgewiesen werden.

6.4.) Umsetzung von 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin 8 mit Benzaldehyd in Acetanhydrid/Eisessig

0,4 g (0,9 mMol) 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin
100 mg (0,95 mMol) Benzaldehyd
7 ml Acetanhydrid
7 ml Eisessig
Versuchsbedingungen wie bei 6.3.
Reaktionszeit 24 Stunden
Ebenso kann bei diesem Versuch kein Kondensationsprodukt nachgewiesen werden.

7.) Allgemeine Darstellung von [1.1-Dialkoxy- und [1.1-Bis-dialkylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroboraten

4,6 mMol 1.1-disubstituiertes 4-Methyl-2.6-diphenyl-phosphorin werden in 50 ml Dimethoxyäthan abs. gelöst und unter Stickstoff ein kleiner Überschuß (4,9 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat unter Rühren hinzugegeben.
Die grüne Fluoreszens verschwindet, die Lösung färbt sich rotorange und nach kurzer Zeit beginnen die hellroten Kristalle des Phosphorinyl-carboniumsalzes auszukristallisieren. Dann werden noch zwei Spatelspitzen Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat hinzugefügt und 1/2 Stunde lang gerührt.
Die Kristalle werden abgesaugt und mit viel Benzol gewaschen.

7.1.) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 10

1,5 g (4,6 mMol) 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin
1,6 g (4,9 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat
50 ml Dimethoxyäthan
150 ml Benzol

$Fp._{zers.}$ = 160°C Ausbeute: 1,6 g (91% d.Th.)

$C_{20}H_{20}O_2PBF_4$ 410 Ber.: C 58,56% H 4,91 %
Gef.: C 58,43% H 4,86 %

^{1}H-NMR-Daten: (d) 8,18 ppm (2H,2 meta H) J_{P-H}=42 Hz;
(s) 6,86 ppm (2H,CH); (d) 3,9 ppm (6H,POCH)
J_{P-H}=13Hz

7.2.) [1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 11

1 g (2,84 mMol) 1.1-Diäthoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin
0,95 g (2,9 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat
50 ml Dimethoxyäthan abs.
100 ml Benzol

Fp. 120-122°C — Ausbeute: 1,1 g (87% d,Th.)

$C_{22}H_{24}O_2PBF_4$ 438 — Ber.: C 60,3 % H 5,48%
Gef.: C 60,45% H 5,66%

^{1}H-NMR-Spektrum: (d) 8,04 ppm (2H, meta H), J_{P-H}= 41Hz;
(d) 6,74 ppm (2H,C=CH), J_{P-H}= 1,7 Hz;
(q) 4,22 ppm (4H,POCH), J_{H-H}= J_{P-H}= 7,2 Hz;
(2t)1,18 ppm (6H,POCCH) J_{H-H}= 7,2 Hz,
J_{P-H}= 1 Hz

7.3.) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 12

0,67 g (1,06 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan
0,41 g (1,25 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoronorat
5 ml Dimethoxyäthan abs.
20 ml Benzol

Fp. 190°C — Ausbeute: 625 mg (82% d.Th.)

$C_{39}H_{37}O_4P_2BF_4$ 719 — Ber.: C 65,19% H 5,19%
Gef.: C 65,10% H 5,15%

UV-Spektrum : 545 nm $69 \cdot 10^3$, 375 nm , $19,3 \cdot 10^3$

^{1}H-NMR-Spektrum: (d) 8,23 ppm (4H,metaH) J_{P-H}= 39 Hz
(s) 7,88 ppm (1H, CH)
(d) 3,65 ppm (12H,POCH) J_{P-H}= 13,5 Hz

7.4.) [1.1-Bis-dimethylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat 13

290 mg (0,83 mMol) 1.1-Bis-dimethylamino-4-methyl-2,6-diphenyl-phosphorin
275 mg (0,84 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat
7 ml Dimethoxyäthan abs.
150 ml Äther abs.

Das Phosphorinyl-(4)-carbonium-tetrafluoroborat kristallisiert schmierig aus. Das Dimethoxyäthan wird deshalb abdekantiert und das ausgefallene Produkt so lange mit Äther **abs.** gerührt bis das Salz gut auskristallisiert ist. Dann wird mit einer Umkehrfritte unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und gut mit ca. 150 ml Äther abs. gewaschen.

Fp.zers. 135°C Ausbeute: 270 mg (76% d.Th.)

$C_{22}H_{26}N_2PBF_4$ 436

^{1}H-NMR-Spektrum: (s) 6,4 ppm (2H,C=CH)
(d) 2,6 ppm (12H,PNCH)

7.5.) Versuch zur Darstellung von [1.1-Diphenoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat

0,3 g (0,72 mMol) 1.1-Diphenoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin
0,24 g (0,72 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat
10 ml Dimethoxyäthan abs.
Die Lösung färbt sich wie bei 7.1. und 7.2. rot, es fallen aber keine Kristalle aus. Auch durch Zugabe von Äther kann das Salz nicht ausgefällt werden. Ebenfalls führt Abziehen des Lösungsmittels und Anreiben mit Äther oder Benzol nicht zur gewünschten Kristallisation.

7.6.) Versuch zur Darstellung von [1.1-Dimethoxy- 4.6-diphenyl-phosphorinyl-(2)]-carbonium-tetrafluoroborat

300 mg (0,93 mMol) 1.1-Dimethoxy-2-methyl-4.6-diphenyl-phosphorin
310 mg (0,94 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat
5 ml Dimethoxyäthan

Die Lösung färbt sich dunkelrot, Da das Salz nicht ausfällt, wird mit Petroläther versetzt. Es scheidet sich ein dunkles Öl ab, das bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

8.) Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Phosphorinyl-(4)-carboniumsalze mit $NaBH_4$

0,49 mMol Phosphorinyl-carboniumsalz werden in 20 ml Dimethoxyäthan abs. aufgeschlämmt und unter Rühren nach und nach $NaBH_4$ im Überschuß aufgetragen. Das Salz löst sich auf und die Lösung wird grün fluoreszierend. Nach 1 Stunde wird in einen Scheidetrichter gegeben, 20 ml Benzol hinzugefügt und mit Wasser basefrei gewaschen. Nach dem Trocknen der benzolischen Phase über $CaCl_2$ wird eingedampft und auf der präparativen Dünnschichtplatte mit Benzol/Cyclohexan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Es wird einmal aus Methanol/Äthanol umkristallisiert.
Man erhält grün fluoreszierende Nadeln.

8.1.) Reduktion zum 1.1-Dimethoxy-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin

0,2 g (0,49 mMol) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
20 ml Dimethoxyäthan abs.
$NaBH_4$ im Überschuß

Fp. 141 - 142°C Ausbeute: 110 mg (70% d.Th.)

$C_{20}H_{21}O_2P$ 324,4

UV-Spektrum: 416 nm, $15{,}6 \cdot 10^3$

^{1}H-NMR-Spektrum:(s) 2,18 ppm (3H,CH), (d) 3,24 ppm (6H,POCH)

8.2.) Reduktion zum Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 21

0,3 g (0,42 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorin-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
15 ml Dimethoxyäthan abs.
$NaBH_4$ im Überschuß

Fp. 141 -142°C — Ausbeute: 148 mg (56% d.Th.)

$C_{39}H_{38}O_4P_2$ 632,7 — Ber.: C 70,58% H 6,22%
Gef.: C 70,7 % H 6,40%

UV-Spektrum: 412 nm, $34{,}1 \cdot 10^3$

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6): (d) 7,78 ppm (4H, meta H) J_{P-H}=37 Hz
(s) 3,90 ppm (2H,2CH)
(d) 3,12 ppm (12 H,POCH) J_{P-H}=14 Hz

8.3.) Reduktion zum 1.1-Bis-dimethylamino-4-methyl-2.6-diphenyl-phosphorin

Beim Versetzen einer Aufschlämmung von [1.1-Bis-dimethylamino-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat in Dimethoxyäthan abs. mit $NaBH_4$ wird die Lösung stark grün fluoreszierend.

9.) Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1-und Bis-[1.1-dimethoxy-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroboraten mit NaCN

0,73 mMol Phosphorinyl-carboniumsalz werden in 15 ml Acetonitril abs. gelöst und im Überschuß unter Rühren mit trockenem NaCN versetzt. Die Lösung wird rasch grün fluoreszierend. Nach 1/2 Std. wird in Benzol aufgenommen die organische Phase im Scheidetrichter 3 mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ und Einengen wird auf einer nicht aktivierten präparativen Dünnschichtplatte mit Benzol/Cyclohexan 4:1 als Laufmittel chromatographiert und 1 mal aus Cyclohexan umkristallisiert. Nach mehrtägigem Trocknen überParaffinflocken und Blaugel im Vakuum bei 80°C erhält man analysenreine grün-gelb fluoreszierende Kristalle.

9.1.) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-cyanid 14

0,3 g (0,73 mMol) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
15 ml Acetonitril abs.
NaCN im Überschuß

Fp. 102 -103°C Ausbeute: 166 mg (65% d.Th.)

$C_{21}H_{20}NO_2P$ 349,4 Ber.: C 72,3% H 5,74% N 4,01 %
Gef.: C 72,1% H 5,62% N 4,02 %

UV-Spektrum: 467 nm, $15{,}9 \cdot 10^3$

IR-Spektrum: -C≡N -Bande $\frac{1}{\lambda}$ = 2240 cm^{-1}

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6) : (d) 7,38 ppm (2H,meta H) J_{P-H}= 36 Hz
(s) 2,88 ppm (2H,2CH)
(d) 2,97 ppm (6H,POCH) J_{P-H}= 13,8 Hz

9.2.) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-cyanid 15

0,6 g (0,84 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
15 ml Acetonitril abs.
NaCN im Überschuß

Fp. 185°C Ausbeute : 315 mg (57% d.Th.)

$C_{40}H_{37}NO_4P_2$ 657,4 Ber.: C 73,2 % H 5,63 % N 2,13%
Gef.: C 73,35% H 5,70 % N 2,11%

UV-Spektrum (C_6H_{12}) : 407 nm, $31{,}0 \cdot 10^3$

IR-Spektrum (KBr) : -C≡N -Bande, $\frac{1}{\lambda}$=2220 (w)

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6): (s) 4,71 ppm (1H,CH)
(d) 3,02 ppm (12H,POCH) J_{P-H}= 13,8 Hz

10.) Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1-und Bis-[1.1-dimethoxy-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat mit Na-alkoholaten

0,42 mMol Phosphorinyl-carboniumsalz, das vorher einmal aus Eisessig umkristallisiert wird, löst man in 10 ml trockenem Acetonitril unter Feuchtigkeitsausschluß und versetzt unter Rühren nach und nach mit festem Natrium-alkoholat.
Die Reaktionslösung wird sofort grün fluoreszierend und bald kristallisieren die grün-gelben Nadeln des Äthers aus. Nach 20 Minuten saugt man ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert 1 mal aus Acetonitril um.

10.1.) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-methyl-äther 16

300 mg (0,42 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]- tetrafluoroborat
10 ml Acetonitril abs.
$NaOCH_3$ im Überschuß

Fp. 176 -177°C Ausbeute: 270 mg (98% d.Th.)

$C_{40}H_{40}O_5P_2$ 662,7 Ber.: C 72,6 % H 6,08%
Gef.: C 72,62% H 6,07%

UV-Spektrum (C_6H_{12}) : 409 nm, $37{,}0 \cdot 10^3$

IR-Spektrum:(KBr) : OC -Bande $\frac{1}{\lambda}$ 1070 cm^{-1} (s)

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6): (s) 5,20 ppm (1H,CH)
(d) 3,12 ppm (12 H,POCH) J_{P-H}=13,8 Hz
(s) 3,49 ppm (3 H,OCH)

10.2) Bis [1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-äthyl-äther 17

200 mg (0,28 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]- carbonium-tetrafluoroborat
8 ml Acetonitril abs.
$NaOCH_2H_3$ im Überschuß
Fp. 114-115°C Ausbeute: 174 mg (93% d.Th.)

$C_{41}H_{42}O_5P_2$ 676,7 Ber.: C 72,77% H 6,26%
Gef.: C 72,55% H 6,32%

UV-Spektrum (C_6H_{12}): 412 nm, $34{,}1 \cdot 10^3$

IR-Spektrum (KBr) : O=C -Bande 1070 cm^{-1} (s)

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6): (s) 5,26 ppm (1H,CH)
(d) 3,08 ppm (12H,POCH) $J_{PH=}$ 13,8Hz
(q) 3,61 ppm (2H,OCH) $J_{H-H}=J_{P-H}=7{,}2$Hz
(t) 1,32 ppm (3H,OCCH) $J_{P-H}=$ 7,2 Hz

10.3.) Versuch zur Darstellung von [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methyl-methyl-äther

0,3 g (0,73 mMol) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)] carbonium-tetrafluoroborat
7 ml Acetonitril abs.
$NaOCH_3$ im Überschuß

Auch bei der Verwendung von frischem Na-methylat wird der Äther nicht erhalten.

11.) Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1-und Bis-[1.1-dimethoxy-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat mit NaJ, LiBr, LiCl, und LiF

1,2 mMol Phosphorinyl-carboniumsalz werden in 15 ml absolutem Acetonitril gelöst und unter Rühren mit einem Überschuß der getrockneten Alkalihalogenide versetzt.
Nach Beendigung der Reaktion wird im Scheidetrichter mit ca. 60 ml Benzol versetzt und 1 mal mit Wasser gewaschen. Dann chromatographiert man ohne zu aktivieren auf der präparativen Dünnschichtplatte mit Benzol/Essigester 2:1 als Laufmittel und kristallisiert 1 mal aus Methanol/Wasser um.

11.1.) 1-Oxo-1-methoxy-2.6-diphenyl-4-methylen-phosphacyclohexadien-(2.5) 18

0,5 g (1,2 mMol) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
15 ml Acetonitril abs.
Überschuß von a.) NaJ, b.) LiBr, c.) LiCl, d.) LiF

Mit allen Alkalihalogeniden tritt sofortige Entfärbung ein und es kann bald aufgearbeitet werden.
Weiße Kristalle vom

Fp. 290°C — Ausbeute: 240 mg (64% d.Th.)

$C_{19}H_{17}O_2P$ 308,2 — Ber.: C 74,2% H 5,52 %
Gef.: C 68,3% H 6,29 %

Bem.: Leider war Substanz sehr empfindlich, so daß bisher keine befriedigenden Analysenwerte gefunden wurden.

IR-Spektrum (KBr): P=O-Bande 1210 cm^{-1} (s)

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6): (d) 6,71 ppm (2H,meta H) J_{P-H}=33,5 Hz
(d) 5,15 ppm (2H, =CH) J_{P-H}=2 Hz
(d) 3,11 ppm (3 H,POCH), J_{P-H}=11,8 Hz

11.2.) 1-Oxo-1-methoxy-4-[1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4')]- methylen-2.6-diphenyl-phosphacyclohexadien-(2.5) 19

300 mg (0,42 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
10 ml Acetonitril abs.

Überschuß von a.) NaJ, b.)LiBr, c.) LiCl, d.) LiF
Bei der Umsetzung mit NaJ kann sofort aufgearbeitet, bei der Umsetzung mit LiBr nach 10 Minuten und bei der Reaktion mit LiCl nach 22 Stunden .
Bei der Umsetzung mit LiF kann selbst nach 5 Tagen keine Reaktion festgestellt werden.

Fp. 110-111°C — Ausbeute: 190 mg (74% d.Th.)

$C_{38}H_{34}O_4P_2$ 616,4 — Ber.: C 74,01% H 5,52%
Gef.: C 73,8% H 5,52%

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): 479 nm; $31{,}9 \cdot 10^3$

IR-Spektrum (KBr) :P=O-Bande 1210 cm^{-1} (s)

^{1}H-NMR-Spektrum: (C_6D_6): (d) 7,96 ppm (2H,meta H) J_{P-H}=37,8Hz
(s) 6,81 ppm
(d) 3,32 ppm (3H,POCH) J_{P-H}=11,5 Hz
(d) 2,98 ppm (6H,POCH) J_{P-H}=13,5 Hz

12.) Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1-und Bis-[1.1-dimethoxy-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat mit KSCN

0,49 mMol Phosphorinyl-carboniumsalz werden in 7 ml absolutem Acetonitril gelöst und gut getrocknetes KSCN im Überschuß hinzugegeben. Es ist immer eine schnelle Reaktion zu beobachten.

12.1.) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]- methylthiocyanat bzw.-isothiocyanat 20

300 mg (0,73 mMol) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
7 ml Acetonitril abs.
KSCN im Überschuß

Das Salz reagiert augenblicklich mit KSCN. Die Lösung wird grün fluoreszierend und bald fallen gelb-grün fluoreszierende Kristalle aus, die sich als Gemisch von -Thiocyanat und Isothiocyanat erweisen. Über die präparative Dünnschichtplatte konnte bisher eine Trennung der zwei isomeren Produkte nicht erreicht werden.

Fp. 140°C Ausbeute: 188 mg (67% d.Th.)

$C_{21}H_{20}O_2NSP$ 381,4 Ber.: C 66,2 % H 5,25% N 3,68%
Gef.: C 67,95% H 5,25% N 2,66%

UV-Spektrum (C_6H_{12}): 405 nm; $9{,}9 \cdot 10^3$

IR-Spektrum (KBr) : -S-C≡N-Bande 2200 cm^{-1} (w)
-N=C=S-Bande 2120 cm^{-1} (m)

^{1}H-NMR-Spektrum: a_1(d) 6,24 ppm (2H,metaH) J_{P-H} =34Hz
a_2(d) 7,18 ppm (2H,metaH) J_{P-H}=36Hz
b_1(s) 2,48 ppm (2H, CH)

b_2 (s) 3,21 ppm (2H,CH)
d_1 (d) 3,33 ppm (6H,POCH) J_{P-H}=14 Hz
d_2 (d) 3,23 ppm (6H,POCH) J_{P-H}=12 Hz

12.2.) 1-Oxo-1-methoxy-4-[1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4')]-methylen-2.6-diphenyl-phospha-cyclohexadien-(2.5) 19

200 mg (0,28 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
10 ml Acetonitril abs.
KSCN im Überschuß
Bei der Zugabe von KSCN wird die Reaktionslösung sofort orangerot.

Fp. 110-111°C Ausbeute: 130 mg (76% d.Th.)

$C_{38}H_{34}O_4P_2$ 616,4 Ber.: C 74% H 5,52%
Gef.: C 73,7% H 5,48%

UV-Spektrum (CH_2Cl_2): 479 nm, $31,9 \cdot 10^3$

IR-Spektrum (KBr): P=O-Bande 1210 cm^{-1} (s)

^{1}H-NMR-Spektrum(C_6D_6): (d) 7,96 ppm (2H, metaH) J_{P-H}=37,8Hz
(s) 6,81 ppm
(d) 3,32 ppm (3H,POCH) J_{P-H}=11,5 Hz
(d) 2,98 ppm (6H,POCH) J_{P-H}=13,5 Hz

13.) Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von [1.1- und Bis-[1.1-dimethoxy-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat mit $^-$OH-Ionen

0,73 mMol Phosphorinylcarboniumsalz werden im Scheidetrichter unter Stickstoff in 40 ml Methylenchlorid gelöst und 50 ml Wasser hinzugegeben, in dem vorher 2 g $NaHCO_3$ gelöst werden. Dazu gießt man 40 ml peroxidfreies Dioxan und schüttelt mehrere Male kräftig durch. Dann fügt man Benzol hinzu und schüttelt noch einmal durch. Danach trennt man die wässrige Phase ab und wäscht die organische Phase neutral.

Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ und Einengen wird der Rückstand in viel Methanol aufgenommen und am Rotavapor kalt abrotiert, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisiert.

13.1.) 1-Oxo-1-methoxy-4-[1'.1'-dimethoxy-2'.6'-diphenyl-phosphorinyl-(4')]-methylen-2.6-diphenyl-phosphacyclohexadien-(2.5) 19

300 mg (0,42 mMol) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
7 ml CH_2Cl_2
15 ml Dioxan, peroxidfrei
10 ml H_2O
3 g $NaHCO_3$

Wegen der langsamen Reaktion muß im Kolben gerührt werden. Nach 24 Stunden wird die rotorangene Lösung aufgearbeitet. Man erhält das gleiche Produkt wie bei 11.2 und 12.2

13.2.) Bis-[1.1-dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 21

300 mg (0,73 mMol) [1.1-Dimethoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)-carbonium-tetrafluoroborat
40 ml CH_2Cl_2
50 ml H_2O
2 g $NaHCO_3$
40 ml Dioxan, peroxidfrei
Benzol/Wasser

Fp. 141-142°C Ausbeute: 210 mg (86% d.Th.)

$C_{39}H_{38}O_4P_2$ 632,7 Ber.: C 70,58% H 6,22%
Gef.: C 70,7% H 6,40%

UV-Spektrum(C_6H_{12}): 412 nm, $34{,}1 \cdot 10^3$

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6): (d) 7,78 ppm (4H,meta H) J_{P-H}=37 Hz
(s) 3,90 ppm (2H,CH)
(d) 3,12 ppm (12 H, POCH) J_{P-H}=14 Hz

13.3.)Bis-[1.1-diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-methan 22

300 mg (0,68 mMol) [1.1-Diäthoxy-2.6-diphenyl-phosphorinyl-(4)]-carbonium-tetrafluoroborat
15 ml CH_2Cl_2
10 ml H_2O
2 g $NaHCO_3$
20 ml Dioxan, peroxidfrei
Benzol/Wasser
Schon nach einmaligem Durchschütteln ist die Lösung kräftig grün fluoreszierend.

Fp. 138°C Ausbeute: 236 mg (68% d.Th.)

$C_{43}H_{46}O_4P_2$ 688,7 Ber.: C 75,2% H 6,68%
Gef.: C 76,2% H 6,62%

UV-Spektrum (C_6H_{12}): 415 nm, $33{,}4 \cdot 10^3$

^{1}H-NMR-Spektrum (C_6D_6): (d) 7,79 ppm (4H,metaH) J_{P-H}=36,5Hz
(s) 3,95 ppm (2H,CH)
(2q)3,60 ppm (8H,POCH) J_{H-H}=7,2Hz, J_{P-H}=9Hz
(t) 0,81 ppm (12 H,CHCH)J_{H-H}=7,2 Hz.

14.) Versuche zur Umwandlung der"kinetisch kontrollierten Produkte' 20, 14, 15, 16 und 17 in die"thermodynamisch kontrollierten Produkte 18 bzw. 19

0,53 mMol "kinetisch kontrolliertes Produkt" wird in 10 ml Acetonitril abs. gelöst und am Rückfluß gekocht.
20 hat nach 2 Stunden quantitativ zum "thermodynamisch kontrollierten Produkt"18 reagiert, was dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden kann.
Bei den Cyaniden 14, und 15 und den Äthern 16 und 17 ist selbst nach 24 stündigem Kochen keine Reaktion festzustellen.

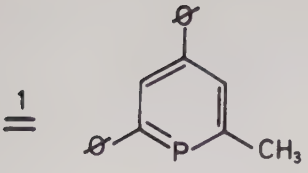
15.) Reaktionen der "kinetisch kontrollierten Produkte " 20, 14, 15, 16 und 17 mit 35% iger HBF_4

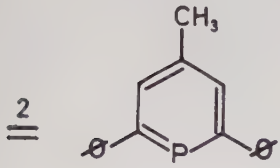
0,3 mMol "kinetisch kontrolliertes Produkt", in 8 ml Dimethoxyäthan gelöst, werden unter Rühren tropfenweise mit 35% iger wässriger HBF_4 versetzt.
Während beim Thiocyanat 20 und den Cyaniden 14 und 15 keine Reaktion zu beobachten ist, fallen bei den Äthern 16 und 17 die roten Kristalle des Salzes 12 sofort bei Zugabe von Säure aus, die wie bei 7.3 isoliert und identifiziert werden.

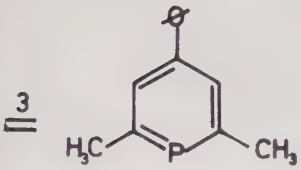
Literaturverzeichnis

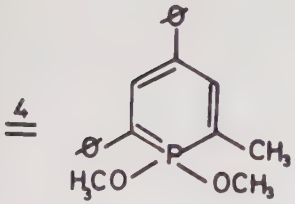
1.) K.Dimroth und P.Hoffmann, Angew.Chem. 76, 433 (1964)
2.) G.Märkl, Angew.Chem. 78, 907 (1966)
3.) G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.Chem. 79, 475 (1967)
4.) G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.Chem. 79, 947 (1967)
5.) K.Dimroth, N.Greif, H.Perst, F.W.Steuber, L.Duttka und W.Sauer, Angew.Chem. 79, 58 (1967)
6.) W.Städe, Dissertation Marburg 1968
7.) F.Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie Verlag Chemie, Weinheim 1967
8.) A.Hettche, Dissertation Marburg 1971
9.) H.Weber, Diplomarbeit, Marburg 1971
10.) H.Pohl, Diplomarbeit Marburg 1971
11.) M.J.S.Dewar und R.A.Whitehead, J.Chem.Soc. (London) 2423(1960)
12.) D.P.Craig und N.L.Paddock J.chem.Soc. 4118 (1962)
13.) G.Märkl, Angew.Chem.75, 1121 (1963)
14.) S.F.Mason, Nature 205, 495 (1965)
15.) R.Vilceanu, A.Balink und Z.Simon, Nature 217, 62 (1968)
16.) H.Oehling und A.Schweig, Tetrahedron Letters 56 , 4941 (1970)
17.) G.Märkl, Angew.Chem.75, 168 (1963)
18.) G.Märkl, Angew.Chem. 75 , 669 (1963)
19.) G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.Chem.79 ,59 (1967)
20.) G.Märkl und F.Lieb,Tetrahedron Letters (London) 32,3611 (1968)
21.) A.W.Johnson, Ylid-Chemistry Academic Press, New York 1966
a.) S.98 b.) S. 102 c.) S.88 d.) S.70
22.) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie Weinheim 1966
23.) F.Kröhnke, Angew. Chem. 65, 605 (1953)
24.) F.Kröhnke, Angew.Chem. 75, 181 (1963)
25.) R.C.Elderfield, Heterocyclic Compounds Vol.1, 583
26.) L.A.Walter, checked by C.F.H.Allen Org.Syntheses 23, 83 (1943)
27.) H.C.Brown und W.A.Murphy, J.Amer.chem.Soc.73, 3308 (1951)
28.) F.W.Bergstrom, T.R.Norton, J.org.Chem.10, 452 (1945)
29.) B.D.Shew und E.A.Wagstaff, J.chem.Soc.77, (1933)
30.) M.C.Chiang und W.H.Harłung J.org.Chem.10, 21 (1945)
31.) J.Staneck und M.Hovak, Collect.Trav.chem.Tchecoslov, 15, 1937 (1950)
32.) G.Märkl, Angew.Chem. 77, 1119 (1965)

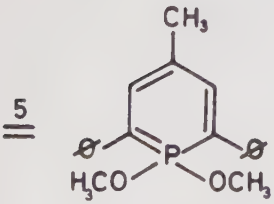
33.) A.Schweig unveröffentlicht
34.) F.Ramirez, N.B.Desai, B.Hansen, J.Amer.chem.Soc.83,3539(1961)
35.) L.J.Bellamy, Ultrarotspektren und chem. Konstitution, Dr.Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt 1966
36.) L.Larsson, Acta chem.scand., 6,1470 (1952)
37.) B.Holmstedt und L.Larsson, Acta chem.scand. 5, 1179 (1951)
38.) Daash und Smith, J.chem.Phys. 19, 22 (1951)
39.) J.B.Stothers und J.R.Robinson Canad.J.Chem. 42, 967 (1964)
40.) S.Hünig, Angew.Chem.76, 400 (1964)
41.) R.Gompper, Angew.Chem.76, 412 (1964)
42.) S.A.Shevelev, Russia Chemical Reviews 39, 844 (1970)
43.) Castro, Bertrand und Selve, Claude, Bull.Soc.chim.Fr.6, 2296 (1971)
44.) Organic Analysis Vol.I.S.281
45.) Organic Analysis Vol.I.S.287, 288
46.) Eu.Müller, Angew.Chem.64, 233 (1952)
47.) D.H.Williams u.J.Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1971 a.) S.49 b.) S.59 c.) S.73
48.) C.C.Thomas u.R.A.Chittenden, Chem.and Ind. 1913 (1961)
49.) F.A.Bovey, NMR-Data Tables for Organic Compounds Vol.I, John Wilcy a.Sons, New York 1967
50.) G.Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse org. Verbindungen, Verlag Chemie Weinheim 1966 , S. 73
51.) F.W.Mc Lafferty, Interpretation of Masspectra, Academic Press New York 1967, S.125

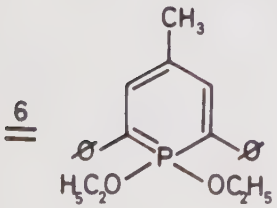


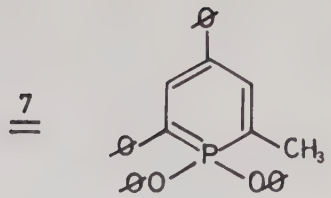


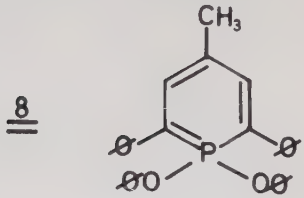


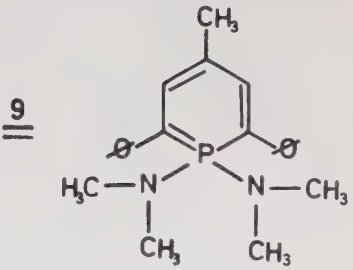


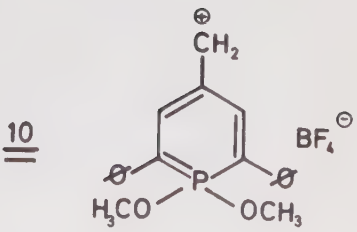




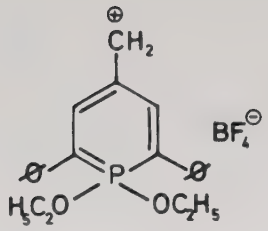




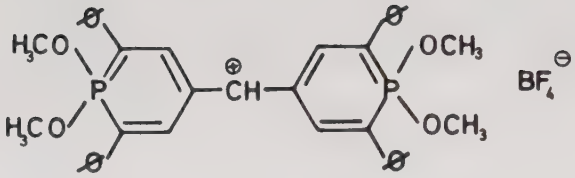




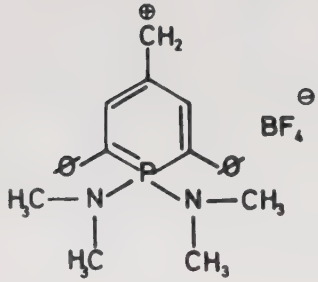
11


CH2
BF4
H5C2O
OC2H5

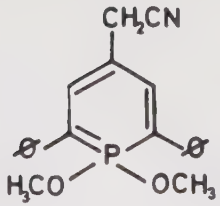
12


H3CO
H3CO
CH
OCH3
OCH3
BF4

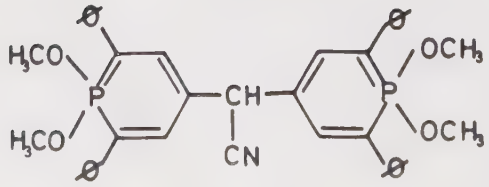
13


CH2
BF4
H3C
N
N
CH3
H3C
CH3

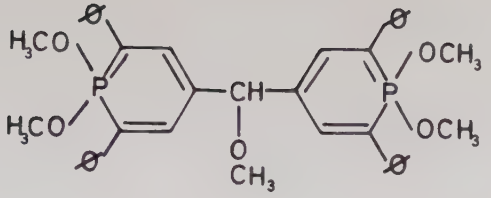
14


CH2CN
H3CO
OCH3

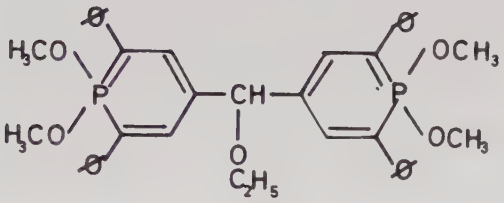
15


H3CO
H3CO
CH
CN
OCH3
OCH3

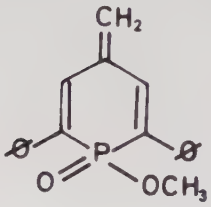
16



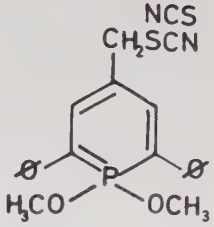
17



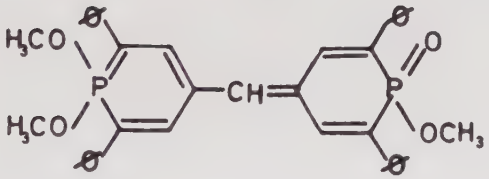
18



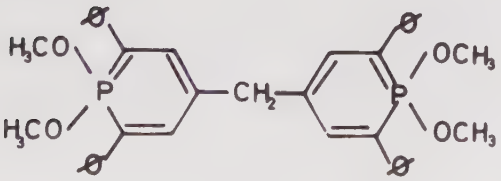
20



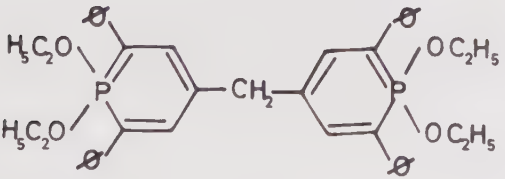
19



21



22



Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.K.Dimroth,

danke ich für die wertvolle Diskussion und
Unterstützung meiner Arbeit

Lebenslauf

Am 15. September 1941 wurde ich als Sohn des Landwirts Friedrich Schäfer und seiner Ehefrau Maria geb. Herzog in Sachsenhausen (Waldeck) geboren. Ab Herbst 1947 bis Ostern 1952 besuchte ich die Volksschule in Netze und anschließend das Gustav-Stresemann-Gymnasium in Bad Wildungen. Ostern 1962 legte ich die Reifeprüfung ab. Nach 18 monatigem Grundwehrdienst begann ich im Wintersemester 1963 mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg. Dort bestand ich am 27./28. Oktober 1965 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 7.Oktober 1968 die Diplom-Chemiker Hauptprüfung.
Meine Diplomarbeit fertigte ich von November 1968 bis Oktober 1969 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Karl Dimroth an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit vom November 1969 bis Dezember 1971
Seit September 1969 bin ich wissenschaftlicher Angestellter.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Aurich, Bär, Berndt,Dimroth, Drexhage, Kirmse, Kuhn, Klamberg, Mahr, Müller, Musso, Nöth, Pfeil, Reichardt, Ringsdorf, Schäfer, Stork, Schweig, Schmid, Schmidt, Seelig, Walcher, Witzel, Zickendraht.